ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

9. BAND, HEFT 1

MIT 22 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juli 1930

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Teiji Ichikawa, Die photochemische Vereinigung von Chlor und Wasserstoff. II. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 6. 30.)

Arnold Weissberger und *Rudolf Sängewald*, Über die elektrischen Momente der stereoisomeren Stilbendichloride. (Eingegangen am 24. 6. 30.)

Hans-Joachim Schumacher, Der Einfluss von NO_2 auf die Explosionstemperatur von H_2O_2-Gemischen. (Eingegangen am 22. 6. 30.)

A. A. Balandin, Heterogene Katalyse und ultraviolette Strahlung. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 6. 30.)

J. C. Ghosh und *R. M. Purkayastha*, Über die Quantenausbeute bei der Photobromierung organischer Oxysäuren in ihrer Abhängigkeit von der Frequenz des anregenden Lichtes. (Eingegangen am 15. 6. 30.)

J. C. Ghosh und *R. M. Purkayastha*, Die Unterschiede im Mechanismus von Additions- und Substitutionsvorgängen bei der Photobromierung von organischen Verbindungen. (Eingegangen am 15. 6. 30.)

Georg Cronheim und *Paul Günther*, Die Energieausbeute bei der Zersetzung von Chloroform durch Röntgenstrahlen und der Mechanismus dieser und ähnlicher Röntgenreaktionen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 26. 6. 30.)

St. Náray-Szabó, Ein auf der Kristallstruktur basierendes Silicatsystem. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 6. 30.)

Georg Maria Schwab und *Hermann Schultes*, Die Wirkungsweise von Mischkatalysatoren beim Zerfall des Stickoxyduls. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 7. 30.)

H. Cassel und *E. Glückauf*, Über den Zerfall von Stickoxydul am glühenden Platin. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 7. 30.)

Die Quantenausbeute bei der Photochlorierung des Methans.

Von

Alfred Coehn und **Heinrich Cordes.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 5. 30.)

Die Photochlorierung eines Methan-Chlorgemisches erweist sich als Kettenreaktion von besonderer Eigenart: Die Quantenausbeute nimmt mit der Dauer der Belichtung ab. Es werden die Möglichkeiten zur Deutung dieses Verhaltens diskutiert und experimentell geprüft.

Für die Deutung der Versuche über die Quantenausbeute bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung hatte Bodenstein[1]) auf die Notwendigkeit hingewiesen, eine Reaktionskette anzunehmen. Nernst gab für diese eine Formulierung. Nun wurde in der Folge sichergestellt, dass der Ablauf der Reaktion im sichtbaren Licht an die Anwesenheit einer bestimmten minimalen Menge Wasserdampf geknüpft ist[2]). Unterschreitet der Wasserdampfdruck den Minimalbetrag, dann kann das Zustandekommen der Chlorknallgasvereinigung wieder erzwungen werden durch Einwirkung grösserer Quanten, d. h. des kurzwelligen Ultraviolett[3]). Dann bleibt aber die Kettenreaktion, die an die Anwesenheit von Wasserdampf geknüpft ist, aus.

Nach diesen Ergebnissen muss gegen zahlreiche weitere Bemühungen, die grosse Ausbeute im sichtbaren Licht durch andere Formulierungen der Kette verständlich zu machen, der Einwand erhoben werden, dass in ihnen der für das Zustandekommen der Kette integrierende Bestandteil, der Wasserdampf, fehlt. Über den Mechanismus der Wirkung des Wasserdampfes eine bestimmte beweisbare Aussage zu machen, ist bisher nicht möglich gewesen. Dass man es mit einer Wirkung des Wasserdampfes von der Wand aus zu tun hat, erscheint nach den Versuchen mit Gasstrahlen im freien Raum[4]) ausgeschlossen. Ebenso konnte die Möglichkeit ausgeschlossen werden, dass der Wasserdampf nur eine Initialwirkung ausübt. Er ist vielmehr nicht nur für die Auslösung, sondern auch für das Fortbestehen der Kette notwendig.

---

[1]) Bodenstein, Z. physikal. Ch. **85**, 329. 1913. [2]) Coehn und Tramm, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 458. 1923. Z. physikal. Ch. **105**, 356. 1923. [3]) Coehn und Jung, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 696. 1923. Z. physikal. Ch. **110**, 705. 1924. [4]) Coehn und Heymer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1794. 1926.

Offen muss es bleiben, ob der Wasserdampf, wie z. B. in den von uns formulierten Ketten[1]), „chemisch" wirkt, intermediär zerlegt wird, oder „physikalisch", indem das H_2O-Molekül zufolge seines Dipolcharakters als Ganzes sich anlagert. Eine rein „chemische" Wirkung ist wenig wahrscheinlich infolge der hohen Dissoziationswärme des Wassers. Aber auch im Falle einer „physikalischen" Wirkung sollte die Notwendigkeit des Wassers in der Kette im Schema angedeutet werden, damit nicht die irrige Vorstellung erweckt wird, als könne die Kette auch ohne Anwesenheit von Wasserdampf sich ausbilden[2]).

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um einen Beitrag zur Klärung der Frage nach dem Mechanismus der Wirkung des Wasserdampfes in Reaktionsketten zu bringen, indem die Quantenausbeute bei der Chlorierung des Methans untersucht wird. In einer neueren Arbeit konnten COEHN und ROTHER[3]) durch einen qualitativen Versuch zeigen, dass bei der Methanchlorierung eine ähnliche Abweichung vom photochemischen Äquivalentgesetz vorliegt, wie bei der Chlorwasserstoffreaktion. Es schien also, als ob in der Methanreaktion ein Analogon zur Chlorwasserstoffreaktion vorläge. Die folgende Untersuchung zeigt jedoch, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass bei dieser Reaktion ein neues Moment hinzutritt.

Bestimmung der Quantenausbeute an feuchten Chlor-Methangemischen im sichtbaren Licht.

Als Lichtquelle diente bei der vorliegenden Untersuchung eine Quarzquecksilberlampe, deren Licht mit einem Quarzmonochromator zerlegt wurde. Die Bestimmung der Quantenausbeute geschah im Sichtbaren für die Quecksilberbogenlinie $\lambda = 4358$ Å. Das Reaktionsgefäss war ein 20 cm langes Quarzrohr mit aufgeschmolzenen planparallelen Endplatten.

Die Bestimmung der vom System absorbierten Energie erfolgte in der Weise, dass mit Hilfe einer Photozelle die Schwächung des das Reaktionsgefäss durchsetzenden Lichtbündels bestimmt wurde. Unter Berücksichtigung der Reflexion und Absorption an den Quarzwänden ergibt sich daraus die Zahl der absorbierten Lichtquanten. Die Photozelle war mit einer absolut geeichten Thermosäule verglichen worden, und der Photostrom wurde mit einem Spiegelgalvanometer gemessen.

[1]) COEHN und JUNG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 696. 1923. HEYMER, Diss. Göttingen 1926. [2]) NORRISH, Trans. Farad. Soc. **63**, 21. 1925. J. chem. Soc. London **127**, 2316. 1925. [3]) ROTHER, Diss. Göttingen 1928.

Die Bestimmung des chemischen Umsatzes geschah durch photometrische Messung der Abnahme der Chlorkonzentration, die Quantenausbeute ist daher bezogen auf die Zahl der umgesetzten Chlormoleküle. Als Photometerlampe diente eine 2-Volt-Glühlampe mit Blaufilter; der Photostrom wurde durch Bestimmung der Aufladezeit eines Einfadenelektrometers gemessen. Die Abhängigkeit der Aufladezeit vom Chlordruck wurde empirisch festgestellt, und da die entstehenden Reaktionsprodukte, die Chlorderivate des Methans, im Blau nicht absorbieren, lässt sich die Eichkurve direkt zur Bestimmung des Chlorgehalts des Reaktionsgemisches verwenden.

Als Chlorierungsprodukte des Methans waren in erster Linie Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zu erwarten. Da es denkbar war, dass je nach dem Verhältnis der Konzentration des Methans und des Chlors zu Beginn der Belichtung verschiedene Reaktionsprodukte entstehen würden, wurden in vier Versuchen Chlor und Methan im Verhältnis 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 und 4 : 1 belichtet. Die Gase wurden einer Chlor- und einer Methanbombe entnommen und durchstrichen zur Trocknung Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach Füllung des Reaktionsgefässes im gewünschten Mischungsverhältnis bis zum Gesamtdruck von 1 Atm. wurde das Gasgemisch 12 bis 14 Stunden zur besseren Durchmischung im Dunkeln gelassen. Innerhalb dieser Zeit war ein Umsatz über die Messfehler, die etwa 1 mm Chlorpartialdruck betrugen, nicht festzustellen. Die Resultate des ersten Versuchs im Licht der Wellenlänge $\lambda = 4358$ Å bei einem Mischungsverhältnis Chlor : Methan = 1 : 1 sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Fig. 1a gibt die direkt gemessenen Versuchsdaten wieder. Die gestrichelte Kurve zeigt die Abnahme des Chlordruckes mit der Dauer der Belichtung. Die einzelnen Punkte der Kurve geben den vorhandenen Partialdruck des Chlors in 100 mm *Hg* an. Die Intensität des Lichts nach Durchstrahlung des Reaktionsgefässes ist durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben, und zwar ist als Mass die Stärke des Photostromes in Skalenteilen des Galvanometers aufgetragen. Die gesamte in das Reaktionsgefäss eingestrahlte Energie entspricht einem Galvanometerausschlag von 14·8 Skalenteilen.

Fig. 1b stellt die aus den Versuchsdaten durch Rechnung sich ergebenden Werte dar. Die feinpunktierte Kurve gibt die vom Gasgemisch absorbierte Energie wieder als Funktion der Belichtungszeit. Die pro Sekunde absorbierte Energie ist angegeben in $3{\cdot}33 \cdot 10^{13} h\nu/\mathrm{sec}$.

Der andere gestrichelte Kurvenzug gibt die Zahl der pro Sekunde umgesetzten Chlormoleküle wieder in $6{\cdot}67 \cdot 10^{17}$ Mol/sec. Aus den beiden gestrichelten Kurven ergibt sich der Chlorumsatz pro absorbiertes Quantum. Die ausgezogene Kurve stellt die Quantenausbeute bezogen auf Chlormoleküle dar in 10^3 Mol/$h\nu$ als Funktion der Belichtungszeit. Der Maximalwert der Quantenausbeute liegt bei etwa $2 \cdot 10^4$ Mol/$h\nu$. Der anfängliche Anstieg auf diesen Maximalwert wird durch eine Induk-

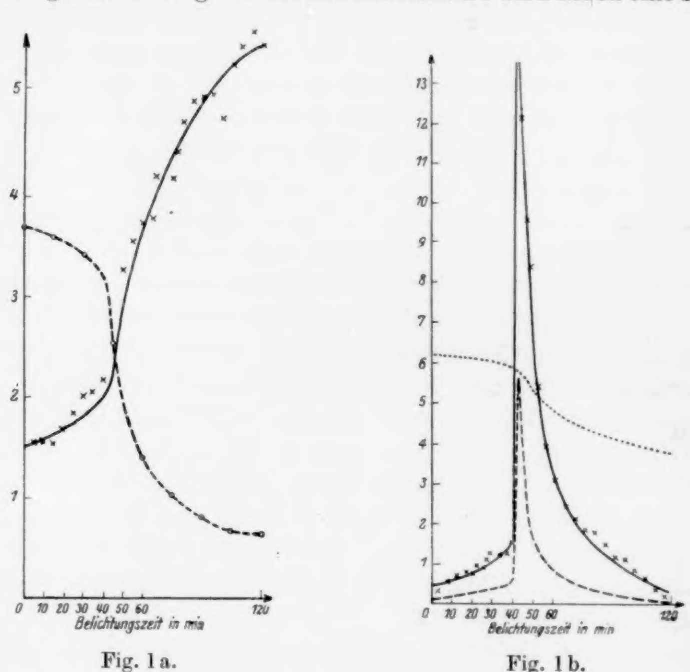


Fig. 1a. Fig. 1b.

tionsperiode bedingt; der für den Reaktionsmechanismus wesentliche Teil ist der Verlauf der Quantenausbeute nach Erreichung des Maximalwertes.

Die Durchführung der Versuche bei anderen Konzentrationsverhältnissen des Methans und Chlors geschah in der gleichen Weise wie in dem angeführten Versuch. Das gemeinsame Ergebnis ist folgendermassen zusammenzufassen:

Es darf bei der photochemischen Reaktion zwischen Chlor und Methan als sichergestellt gelten, dass eine sehr starke Abweichung von der photochemischen Äquivalenz vorliegt. Die Quantenausbeute erreicht Werte von der Grössenordnung 10^4 Mol/$h\nu$. Sie ist abhängig

von der Belichtungsdauer in der Weise, dass bei längerer Bestrahlung der Wert für die Ausbeute pro absorbiertes Lichtquant sehr schnell und sehr stark absinkt und sich asymptotisch dem Wert Null nähert, oder aber einen konstanten niedrigen Endwert erreicht. Mit zunehmendem Chlorgehalt der Ausgangsmischung verschiebt sich der Maximalwert der Quantenausbeute zu kleineren Werten, und der Abfall von diesem Höchstwert erfolgt weniger schnell und weniger stark. Eine Dunkelreaktion ist in allen Fällen nicht festzustellen.

Bei allen Versuchen, die mit Bombengasen ausgeführt wurden, zeigt sich das Auftreten eines anfänglichen Induktionsstadiums, in dem ein Ansteigen der Quantenausbeute zu beobachten ist. Um zu prüfen, ob, wie bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung, dieses Induktionsstadium auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, wurde ein Belichtungsversuch mit Gasen von besonderer Reinheit durchgeführt. Das Chlor wurde aus Goldchlorid dargestellt, Methan wurde durch mehrfache fraktionierte Destillation des Bombengases gereinigt. Gefettete Hähne wurden vermieden und durch Zertrümmerungsverschlüsse ersetzt. Das Quarzreaktionsgefäss war durch einen Quarzglasschliff mit Quecksilberdichtung mit der übrigen Apparatur verbunden.

Das Ergebnis der Belichtung der reinen Gase war ein vollständig induktionsfreier Verlauf der Reaktion. Die Quantenausbeute erreichte gleich zu Beginn der Belichtung ihren Maximalwert von $1{\cdot}6 \cdot 10^4$ Mol/$h\nu$ und fiel bei längerer Belichtung stark ab. Dadurch dürfte erwiesen sein, dass die bei den vorigen Versuchen aufgetretene Induktion auf vorhandene Verunreinigungen der Gase zurückzuführen ist. Da die Partialdrucke des Chlors und Methans und somit das Konzentrationsverhältnis nicht bekannt waren, lässt der Versuch keine weiteren quantitativen Folgerungen zu, so dass sich eine Darstellung der Versuchsergebnisse erübrigt.

Um das Absinken der Quantenausbeute, das bei allen Versuchen in gut reproduzierbarer Form nachgewiesen wurde, zu erklären, wurde zunächst folgende Vorstellung über den Reaktionsverlauf der Photochlorierung des Methans entwickelt. Macht man die Annahme, dass bei der Methanchlorierung unter den angewandten Versuchsbedingungen als Reaktionsprodukte die Methanchlorderivate sich bilden, so ist es wahrscheinlich, dass eine Bildung der chlorreichen Produkte stufenweise über die niederen Chlormethane geht. Während der Chlorierung würde zunächst aus Methan und Chlor Methylchlorid entstehen,

und bei einer bestimmten Konzentration des Methylchlorids wird eine weitere Chlorierung zu Methylenchlorid ermöglicht werden. Es würden also nach einer bestimmten Zeit vier Reaktionen zur gleichen Zeit sich vollziehen:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl, \quad (1)$$

$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl, \quad (2)$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 = CHCl_3 + HCl, \quad (3)$$

$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl. \quad (4)$$

Da bei der Gleichwertigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffs im Methan kein Grund vorliegt, den atomaren Prozess bei der Substitution eines Chloratoms in den vier Reaktionen als prinzipiell verschieden anzunehmen, so ist es wahrscheinlich, dass ausser der Reaktion (1) ebenso die Reaktionen (2) bis (4) photochemisch verlaufen. Zum mindesten wird man einen Einfluss der Belichtung annehmen können. Die Quantenausbeute bei der Methanchlorierung wird zu Beginn der Belichtung durch die Quantenausbeute der Reaktion

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$

festgelegt werden. Bei allmählich steigender Konzentration des Methylchlorids wird in immer stärkerem Mass die Quantenausbeute der Reaktion

$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl$$

mitbestimmend sein. Im weiteren Verlauf der Chlorierung würde auch die Ausbeute der Reaktionen (3) und (4) auf den Wert der beobachteten Quantenausbeute der gesamten Chlorierungsreaktion von Einfluss sein. Eine Möglichkeit, das experimentell festgestellte Absinken der Quantenausbeute zu erklären, bestünde in der Annahme eines weitaus geringeren Umsatzes für ein Lichtquant bei den Reaktionen (2) bis (4). Da der Abfall zu Beginn der Reaktion besonders stark ist, müsste sehr wahrscheinlich die Reaktion (2) eine weitaus geringere Quantenausbeute zeigen. Aus den Methanchlorierungsversuchen muss weiterhin gefolgert werden, dass die Quantenausbeute einer der Reaktionen (2) bis (4) unter den Wert von $4 \cdot 10^2$ Mol/$h\nu$ sinkt, da anders das Absinken auf diesen Wert in Versuch Nr. 4 (Methan : Chlor = 1 : 4) nicht zu erklären ist. Um diese Vorstellung von dem Reaktionsverlauf zu prüfen, wurde die Quantenausbeute bei der photochemischen Chlorierung von Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform bestimmt.

Bestimmung der Quantenausbeute von feuchten Chlormethan-Chlorgemischen im sichtbaren Licht.

Die Bestimmung der Quantenausbeute erfolgte im Licht der Quecksilberlinie $\lambda = 4358$ Å. Die Messung der absorbierten Energie und des chemischen Umsatzes geschah in der gleichen Weise wie bei der Chlorierung des Methans. Das Chlor wurde einer Bombe entnommen und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das von Kahlbaum bezogene Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform wurde im Vakuum eindestilliert. Das Konzentrationsverhältnis des Methylchlorids zum Chlor wurde variiert wie 1 : 1, 1 : 2, und 1 : 3; das des Methylenchlorids zum Chlor wie 1 : 1 und 1 : 2. Der Gesamtdruck der Gasmischungen betrug in allen Fällen 760 mm *Hg*. Bei den Chlorierungsversuchen des Methylenchlorids und des Chloroforms wurde die verwandte Apparatur, das Quarzreaktionsgefäss und die Zuleitungen, mit einer elektrischen Heizung versehen. Die planen Endplatten des Belichtungsgefässes blieben von den Wicklungen frei. Die Temperatur des Gasgemisches betrug bei den Chlorierungsversuchen des Methylenchlorids etwa 105° C und bei denen des Chloroforms 170° C. Die in allen Fällen trotz des angestrebten Reinheitsgrades des Gasgemisches auftretende Induktionsperiode ist auf die geringen Verunreinigungen des Bombenchlors zurückzuführen. Man muss daraus auf eine sehr starke Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Spuren von Fremdgasen schliessen.

Das Ergebnis der Untersuchung der photochemischen Methylchloridchlorierung lässt sich folgendermassen zusammenfassen. Da das Gemisch nach der Einfüllung zur besseren Durchmischung der Gase 12 bis 14 Stunden im Dunkeln belassen wurde, bevor die Belichtung einsetzte, und da ein Absinken der Chlorkonzentration während dieser Zeit nicht zu bemerken war, so ergibt sich, dass bei Zimmertemperatur eine Chlorierung im Dunkeln nicht in messbarem Mass stattfindet. Die zeitliche Änderung der Quantenausbeute zeigt qualitativ den gleichen Verlauf wie bei der Photochlorierung des Methans. Nach einer anfänglichen Induktionsperiode erreicht die Quantenausbeute ihren Maximalwert und fällt bei weiterer Belichtung sehr schnell und stark ab. Die Versuche mit chlorreichen Gemischen ergeben eine Abnahme des Maximalwertes der Quantenausbeute mit steigendem Chlorgehalt des Ausgangsgemisches, und das Absinken der Ausbeute erfolgt weniger stark. Die Fig. 2a und b beziehen sich auf ein Gemisch Methylchlorid : Chlor = 1 : 1. Die Darstellung entspricht der Wiedergabe der Er-

gebnisse des Belichtungsversuchs eines Methan-Chlorgemisches in Fig. 1. Die Bedeutung der einzelnen Kurven ist die gleiche wie dort.

Die experimentelle Prüfung hat damit ergeben, dass das bei der Methanchlorierung beobachtete Absinken des chemischen Umsatzes pro absorbiertes Lichtquant nicht auf eine weit geringere Quantenausbeute der Reaktion

$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl$$

zurückzuführen ist. Die Quantenausbeute ist von der gleichen Grössenordnung wie bei der Chlorierung des Methans.

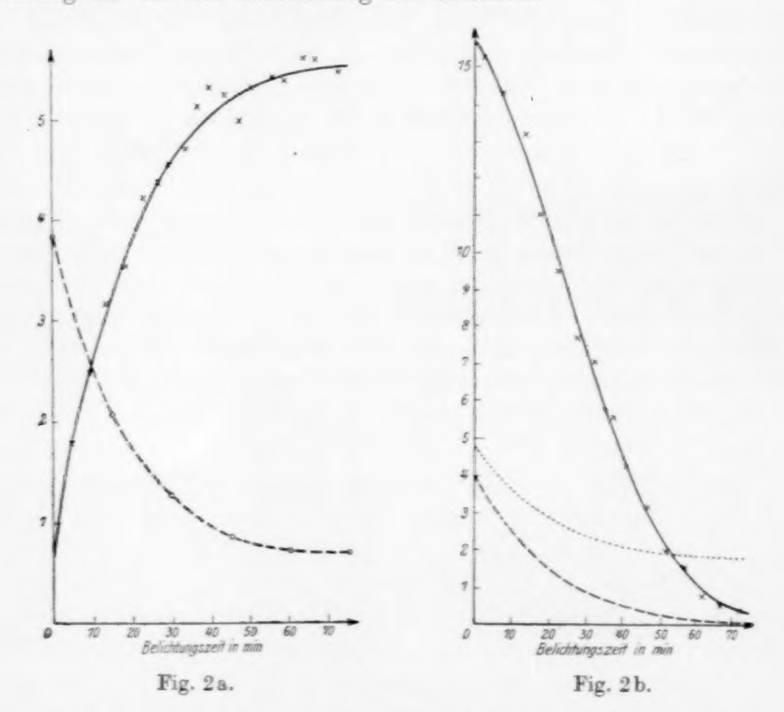


Fig. 2a. Fig. 2b.

Auch bei den Chlorierungsversuchen des Methylenchlorids ist eine Dunkelreaktion bei den angewandten Temperaturen in merklichem Umfange nicht festzustellen. Die Photochlorierung verläuft qualitativ ebenso wie die des Methans und des Methylchlorids. Die Chlorierung bei höherem Chlorgehalt lässt ähnliche Gesetzmässigkeiten erkennen wie die des Methans und Methylchlorids mit veränderlichem Chlorgehalt der Ausgangsgemische. Das Ergebnis der Bestimmung der Quantenausbeute bei einem Gemisch Methylenchlorid : Chlor = 1 : 1 ist

in Fig. 3a und 3b aufgetragen. Die Art der Darstellung ist die gleiche wie in den vorigen Figuren. Die Quantenausbeute ist auch hier von derselben Grössenordnung wie bei der Methanchlorierung.

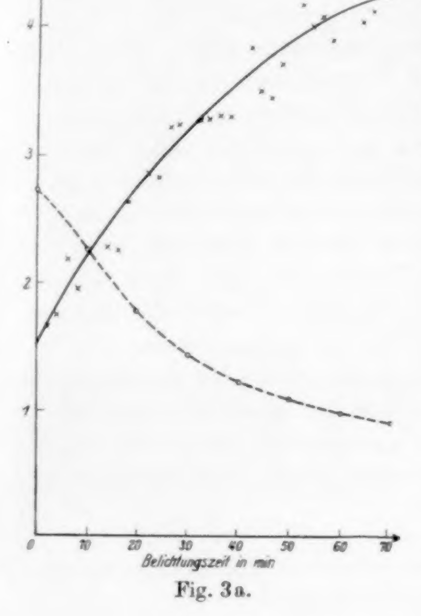


Fig. 3a.

Bei der Photochlorierung des Chloroforms, die aus technischen Gründen nicht über lange Zeit erstreckt werden konnte, zeigt sich im

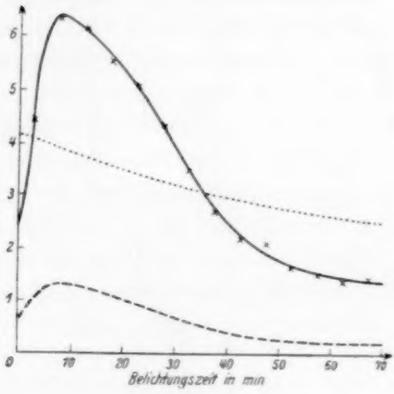


Fig. 3b.

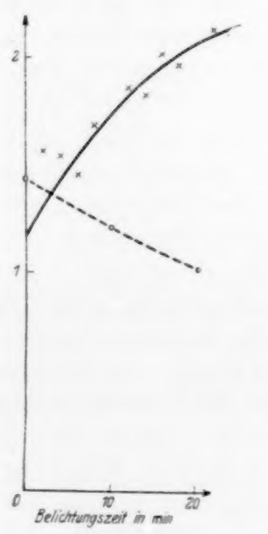


Fig. 4a.

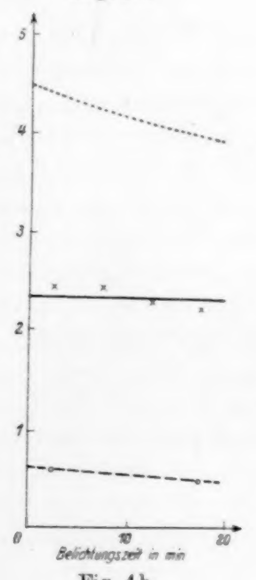


Fig. 4b.

Gegensatz zu den vorigen Versuchen eine Konstanz der Quantenausbeute. Die Versuchsergebnisse sind in den Fig. 4a und 4b wiedergegeben, und zwar ist die Bedeutung der Kurven die gleiche wie in den vorigen Figuren.

Die Abweichungen der Quantenausbeute von dem Wert $2{\cdot}4 \cdot 10^3$ Mol/$h\nu$ liegen innerhalb der Fehlergrenze, da eine um 1 mm fehlerhafte Bestimmung des chemischen Umsatzes bereits eine Abweichung der Quantenausbeute um etwa 10% zur Folge hat. Zum mindesten ist ein starker Abfall der Ausbeute für ein absorbiertes Lichtquant nicht festzustellen. Die Annahme einer langdauernden Induktionsperiode ist bei diesem Versuch unwahrscheinlich, da in gleicher Weise wie in den vorigen Versuchen Verunreinigungen durch Luft und Fettdämpfe möglichst vermieden worden sind. Obwohl die Quantenausbeute bei der Photochlorierung des Chloroforms einen sehr viel geringeren Zahlenwert hat als der Maximalwert bei der Methanchlorierung beträgt, so ist der zeitliche Abfall des relativen Umsatzes der vorigen Versuche nicht durch dieses Versuchsergebnis zu erklären, da ein Absinken der Quantenausbeute unter diesen Wert mehrfach mit Sicherheit beobachtet wurde.

Bestimmung der Quantenausbeute an feuchten Chlor-Methangemischen im ultravioletten Licht.

Zur Prüfung der Frage, ob die Reaktion abhängig ist von der Wellenlänge, insbesondere, ob der Reaktionsverlauf bei der Bestrahlung des Gasgemisches mit grösseren Quanten, mit ultraviolettem Licht, verschieden ist von dem bei Belichtung mit der bisher benutzten Linie $\lambda = 4358$ Å, wurde die Bestimmung der Ausbeute für das Wellenlängengebiet $\lambda = 2537$ bis 2654 Å vorgenommen. Für die Bestimmung im Ultraviolett musste ein Wellenlängen**bereich** ausgesondert werden, weil bei zu geringer Intensität die Messgenauigkeit der Energie gering ist. Als Schwerpunkt wurde für die Berechnungen $\lambda = 2570$ Å benutzt. Das Mischungsverhältnis von Methan und Chlor war 1 : 1, die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Belichtungsversuchen im Sichtbaren. Während des Versuchs stellte sich heraus, dass eine genauere Messung des zeitlichen Verlaufs der Grösse der Ausbeute nicht möglich war. Obwohl bereits nach kurzer Zeit eine deutliche Abnahme der Chlorkonzentration zu bemerken war, stieg die im Ultraviolett absorbierte Energie langsam mit der Belichtungsdauer an. Als Erklärung musste angenommen werden, dass die Reaktionsprodukte selbst absor-

bieren in dem Gebiet $\lambda = 2537$ bis 2654 Å. Da aber die von den entstandenen Chlorierungsprodukten absorbierte Energie wahrscheinlich zum Teil nur zur Erhöhung der kinetischen Energie der Moleküle beiträgt, so ist eine Berechnung der photochemisch wirksamen Energie nicht möglich. Die gesamte absorbierte Energie ist grösser als der in Rechnung zu setzende Wert, und der Zahlenwert der Quantenausbeute würde zu klein sein. Immerhin ist der Unterschied der gesamten und der vom Chlor absorbierten Energie nicht so gross, dass sich ein wesentliches Verschieben der qualitativen Ergebnisse herausstellen könnte. Die Ergebnisse der Belichtung sind in Fig. 5a und 5b verzeichnet. Die Bedeutung der einzelnen Kurven ist die gleiche wie in den vorigen Versuchen.

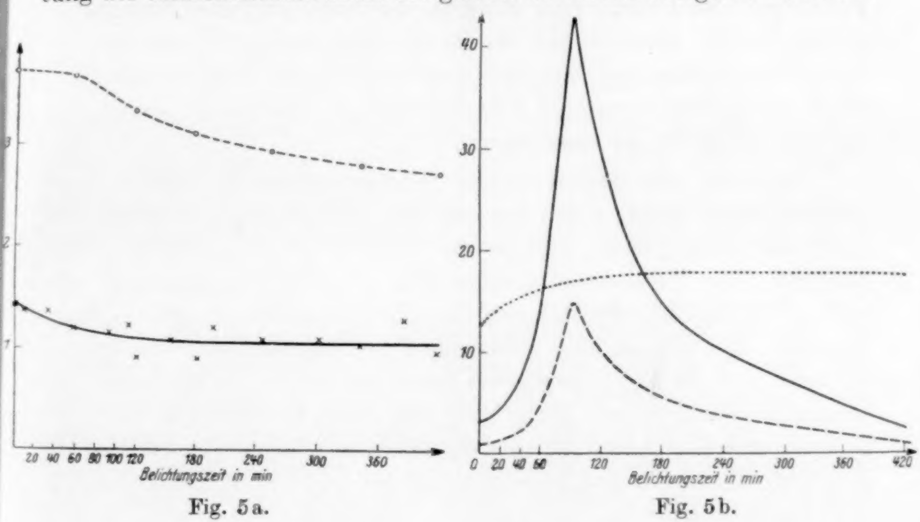


Fig. 5a. Fig. 5b.

Die verzeichneten Werte für die Quantenausbeute werden zu Beginn der Belichtung wenig, bei längerer Dauer des Versuchs stärker von den wahren, zahlenmässig höheren Werten abweichen. Der Abfall der Quantenausbeute wird weniger steil erfolgen. Der Versuch zeigt auch im Ultraviolett ein Absinken der Quantenausbeute mit zunehmender Konzentration der Reaktionsprodukte. Der Anstieg der Ausbeute zu Beginn dürfte in gleicher Weise wie bei den vorigen Versuchen auf eine durch Verunreinigungen hervorgerufene Induktionsperiode zurückzuführen sein. Ob dem ungemein hohen Wert der Quantenausbeute von $4 \cdot 10^4$ Mol$/h\nu$ besondere Bedeutung beizumessen ist, bleibt zu entscheiden, wahrscheinlich ist der Reaktionsverlauf im Sichtbaren und im Ultraviolett gleich.

Bestimmung der Reaktionsprodukte der Methanchlorierung.

Zur Klärung des Reaktionsverlaufs bei der Methanchlorierung war zu untersuchen, welche Chlorierungsprodukte des Methans unter den angewandten Versuchsbedingungen entstehen. Die Angaben in früheren Arbeiten sind einesteils widerspruchsvoll, zum anderen können sie nicht auf die vorliegende Untersuchung angewandt werden, weil die Versuchsbedingungen abweichen. Es erscheint denkbar, dass je nach der Wellenlänge des zur Bestrahlung verwandten Lichts die Reaktion zu anderen Produkten führt. Eine chemische Analyse kam der geringen Substanzmengen wegen nicht in Frage. Da nach unveröffentlichten Versuchen von Coehn und Rother die Intensität der Bestrahlung gleichfalls von Einfluss auf die Reaktionsprodukte ist, konnte eine Belichtung strömender Gase und Anreicherung der Reaktionsprodukte nicht durchgeführt werden. Für den vorliegenden Zweck erwies sich folgende Methode als ausreichend.

Das nach der Belichtung im Reaktionsgefäss befindliche Gasgemisch wird bestehen können aus den Chlorierungsprodukten, der entstandenen Salzsäure, dem restlichen Chlor und dem Methan. Geht man von der Voraussetzung aus, dass als Reaktionsprodukte ausschliesslich die Chlorderivate von Paraffinkohlenwasserstoffen in Frage kommen, und nimmt man näherungsweise vollständigen Umsatz an, so lassen sich die Konzentrationen der Komponenten in Prozenten des Gesamtinhalts angeben. Ausgehend von einem Gemisch gleicher Teile Methan und Chlor sind für die einzelnen möglichen Reaktionen die Konzentrationen in der Tabelle 1 angegeben. Die Werte gelten für vollständigen Umsatz.

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, dass durch quantitative Bestimmung des Gehalts des Gemisches an Salzsäure und Chlor eine Entscheidung zu erbringen ist, welcher Gruppe der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe das Chlorderivat entspricht. Die Unterscheidung zwischen den einzelnen Chlorierungsstufen der verschiedenen Homologen ist durch Bestimmung des Chlor- und Salzsäuregehalts allein nicht möglich.

Im folgenden seien die Versuchsergebnisse für die Analyse eines Gemisches gleicher Teile Methan und Chlor bei Belichtung mit $\lambda = 4358$ Å wiedergegeben. Um die Resultate der Untersuchung auf die vorher angestellten Versuche übertragen zu können, wurde darauf geachtet, dass die Versuchsbedingungen in keiner Weise voneinander

Tabelle 1.

Reaktion	Konzentration in Prozent des Gesamtinhalts			
	Chlorierungsprodukt	Salzsäure	Methan	Chlor
$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$	50	50	0	0
$CH_4 + 2\,Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2\,HCl$	25	50	25	0
$CH_4 + 3\,Cl_2 = CHCl_3 + 3\,HCl$	16·67	50	33·33	0
$CH_4 + 4\,Cl_2 = CCl_4 + 4\,HCl$	12·5	50	37·5	0
$2\,CH_4 + Cl_2 = C_2H_6 + 2\,HCl$	25	50	0	25
$2\,CH_4 + 2\,Cl_2 = C_2H_5Cl + 3\,HCl$	25	75	0	0
$2\,CH_4 + 3\,Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + 4\,HCl$	16·67	66·67	16·67	0
$2\,CH_4 + 4\,Cl_2 = C_2H_3Cl_3 + 5\,HCl$	12·5	62·5	25	0
$2\,CH_4 + 5\,Cl_2 = C_2H_2Cl_4 + 6\,HCl$	10	60	30	0
$2\,CH_4 + 6\,Cl_2 = C_2HCl_5 + 7\,HCl$	8·33	58·33	33·33	0
$2\,CH_4 + 7\,Cl_2 = C_2Cl_6 + 8\,HCl$	7·14	57·14	35·71	0
$3\,CH_4 + 2\,Cl_2 = C_3H_8 + 4\,HCl$	16·67	66·67	0	16·67
$3\,CH_4 + 3\,Cl_2 = C_3H_7Cl + 5\,HCl$	16·67	83·33	0	0
⋮				
$3\,CH_4 + 10\,Cl_2 = C_3Cl_8 + 12\,HCl$	5	60	35	0

usw.

abwichen. Die eingestrahlte Energie betrug $2{\cdot}5 \cdot 10^{14}\,h\nu/\mathrm{sec}$, die Belichtungsdauer war 8 Stunden. Während der Belichtung zeigte sich eine Druckabnahme von 700 auf 691 mm *Hg*. Als wasserlöslich erwiesen sich 58·8 % des Gesamtgasvolumens. Die Bestimmung der Salzsäure durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. *KOH* und Phenolphthalein als Indicator ergab einen Salzsäuregehalt von 47·7 % des Gasgemisches. Das nicht umgesetzte Chlor wurde jodometrisch mit $^1/_{10}$ norm. Thiosulfatlösung und Jodkalium unter Verwendung von Stärke als Indicator zu 2·27 % bestimmt. Aus den Werten der Absorptionsfähigkeit des Chlors in Wasser ergibt sich, dass vollständige Absorption des Chlors stattgefunden haben muss. Die Salzsäurebildung bei vollständigem Umsatz lässt sich extrapolieren zu 50 %. Daraus folgt, dass als Reaktionsprodukte lediglich die Chlorderivate des Methans in Frage kommen. Um eine Entscheidung zwischen Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff herbeizuführen, ist zu beachten, dass von den vier Chlormethanen nur Methylchlorid wasserlöslich ist. Im Falle einer ausschliesslichen Bildung von Methylchlorid hätte eine vollständige Absorption stattfinden müssen. Da aber die wasserlöslichen Bestandteile zu 58·8 % ermittelt wurden, ist eine ausschliessliche

Bildung von Methylchlorid sicher nicht eingetreten. Ein anderer Umstand spricht für die wenigstens teilweise Bildung höherer Chlorderivate. Trotz sorgfältiger Reinigung zeigten die Wände des Reaktionsgefässes nach der Belichtung einen fettigen Belag. Ferner ist die beobachtete Druckerniedrigung nur bei teilweiser Bildung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zu verstehen. Eine ausschliessliche Bildung von Chloroform ist auf Grund des Dampfdruckes unwahrscheinlich. Es ist also als wahrscheinlich anzusehen, dass unter den angewandten Bedingungen bei der Photochlorierung des Methans nebeneinander die vier Chlorierungsstufen des Methans erreicht werden.

Die Analyse des Gasgemisches hat ergeben, dass selbst nach langer Belichtung ein vollständiger Umsatz des Chlors nicht eingetreten ist. Diese Tatsache konnte noch dadurch bestätigt werden, dass eine Messung des Absorptionsspektrums eines 15 Stunden lang bestrahlten Gemisches sehr ausgeprägt das von v. Halban und Siedentopf[1]) bestimmte Maximum der Chlorabsorption bei $\lambda = 3350$ Å ergab. Der relativ grosse Chlorgehalt am Ende der langdauernden Bestrahlung ist als weiterer Beweis anzusehen, dass die Quantenausbeute mit der Belichtungszeit absinkt und sehr kleine Werte annimmt.

Um zu entscheiden, ob bei genügendem Chlorgehalt zu Beginn der Belichtung die Photochlorierung vollständig bis zum Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt werden kann, wurde in gleicher Weise ein Gemisch aus einem Teil Methan und vier Teilen Chlor belichtet. Die Wellenlänge des verwandten monochromatischen Lichts war $\lambda = 4358$ Å, die Intensität die gleiche wie im Versuch vorher. Die Belichtungszeit betrug 16 Stunden. Die Konzentrationen der einzelnen Reaktionsprodukte und des restlichen Methans und Chlors bei Annahme vollständigen Umsatzes sind für das Konzentrationsverhältnis Methan : Chlor = 1 : 4 in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Versuchsergebnisse waren folgende. Nach 16stündiger Belichtung fiel der Druck von 700 auf 559·5 mm *Hg*, also um 20 %. Als wasserlöslich erwiesen sich 97 % des gesamten gasförmigen Gemisches. Ebenso wie im vorigen Versuch zeigten die Gefässwandungen einen fettigen Belag, und ausserdem war am Boden des Quarzgefässes die tropfenförmige Abscheidung eines Reaktionsprodukts in flüssiger Phase zu bemerken. Die in gleicher Weise vorgenommene Bestimmung

[1]) H. v. Halban und K. Siedentopf, Z. physikal. Ch. **103**, 71. 1922.

Tabelle 2.

Reaktion	Konzentration in Prozent des Gesamtinhalts			
	Chlorierungs-produkt	Salzsäure	Methan	Chlor
$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$	20	20	0	60
$CH_4 + 2\,Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2\,HCl$	20	40	0	40
$CH_4 + 3\,Cl_2 = CHCl_3 + 3\,HCl$	20	60	0	20
$CH_4 + 4\,Cl_2 = CCl_4 + 4\,HCl$	20	80	0	0
$2\,CH_4 + Cl_2 = C_2H_6 + 2\,HCl$	10	20	0	70
$2\,CH_4 + 2\,Cl_2 = C_2H_5Cl + 3\,HCl$	10	30	0	60
$2\,CH_4 + 3\,Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + 4\,HCl$	10	40	0	50
$2\,CH_4 + 4\,Cl_2 = C_2H_3Cl_3 + 5\,HCl$	10	50	0	40
$2\,CH_4 + 5\,Cl_2 = C_2H_2Cl_4 + 6\,HCl$	10	60	0	30
$2\,CH_4 + 6\,Cl_2 = C_2HCl_5 + 7\,HCl$	10	70	0	20
$2\,CH_4 + 7\,Cl_2 = C_2Cl_6 + 8\,HCl$	10	80	0	10
$3\,CH_4 + 2\,Cl_2 = C_3H_8 + 4\,HCl$	6·67	26·67	0	66·67
$3\,CH_4 + 3\,Cl_2 = C_3H_7Cl + 5\,HCl$	6·67	33·33	0	60
:				
$3\,CH_4 + 10\,Cl_2 = C_3Cl_8 + 12\,HCl$	6·67	80	0	13·33

usw.

der Salzsäure und des Chlors ergab einen Gehalt des Gemisches an Salzsäure von 76·7 % und an Chlor von 11·6 %. Die beobachtete Druckabnahme ist nur zu erklären, wenn die Bildung eines Methanderivats erfolgt ist. Die übrigen Versuchsdaten lassen erkennen, dass auch in diesem Falle eine gleichzeitige Bildung aller vier Chlormethanderivate vor sich geht, eine quantitative Chlorierung zu Tetrachlorkohlenstoff ist selbst nach 16stündiger Belichtung nicht eingetreten.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen mit ziemlicher Sicherheit auf den Reaktionsverlauf schliessen. Die Photochlorierung des Methans verläuft bei den angewandten Versuchsbedingungen in der Weise, dass zunächst die Bildung von Methylchlorid einsetzt. Nachdem eine gewisse Konzentration des Methylchlorids erreicht ist, erfolgt die gleichzeitige Chlorierung zu Methylenchlorid. Ebenso bilden sich im weiteren Verlauf gleichzeitig Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Die gleichfalls vorgenommene Analyse des im Ultraviolett bei $\lambda = 2537$ bis 2654 Å chlorierten Methans lieferte den Beweis, dass die Reaktionsprodukte die gleichen sind wie bei der Belichtung des Gemisches mit der Quecksilberlinie $\lambda = 4358$ Å.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Zur Erklärung der hohen Quantenausbeute bei der Photochlorierung des Methans wird man eine der Chlorwasserstoffkette ähnliche Reaktionskette anzunehmen haben. Der Primärakt der Belichtung ist die Dissoziation des Chlormoleküls in Atome (von denen sich das eine im metastabilen $2^2 P_{1/2}$-Zustand befindet). Nach einer Überlegung von HEYMER[1]), der im gleichen Institut bei der Photochlorierung des Methans bereits qualitativ eine Abnahme der Quantenausbeute gefunden hat, sind anschliessend zwei Gruppen von Sekundärreaktionen möglich.

I. $Cl + CH_4 = CH_3Cl + H$
$H + Cl_2 = HCl + Cl$

a) $Cl + CH_4 = CH_3Cl + H$ usw. b) $Cl + CH_3Cl = CH_2Cl_2 + H$ usw.
$\vdots$
$Cl + CHCl_3 = CCl_4 + H.$

Das Abbrechen der Kette erfolgt durch

$$H + H = H_2,\quad Cl + Cl = Cl_2 \text{ und } H + Cl = HCl.$$

II. $Cl + CH_4 = CH_3 + HCl$

a) $CH_3 + Cl_2 = CH_3Cl + Cl$ b) $CH_3 + Cl = CH_2 + HCl$
1. $Cl + CH_4 = CH_3 + HCl$ $CH_2 + Cl = CH + HCl$
2. $Cl + CH_3Cl = CH_2Cl + HCl$ $CH + Cl = C + HCl$
$CH_2Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + Cl$ usw.

Die Reaktion $Cl + Cl = Cl_2$ führt im Dreierstoss zum Abreissen der Kette. Ebenso können durch $Cl + CH_3$, $Cl + CH_2Cl$ . . ., $CH_3 + CH_3$ . . ., die aktiven Gruppen der Kette entzogen werden.

Die Berechnung der Wärmetönung der einzelnen Reaktionen nach den vorliegenden Daten lässt das Schema II wahrscheinlicher erscheinen.

$$\begin{array}{llr} \text{I.} & CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl + & 22000 \text{ cal} \\ & H + Cl = HCl & +100000 \text{ „} \\ & Cl + Cl = Cl_2 & +58000 \text{ „} \\ \hline & CH_4 + Cl = CH_3Cl + H - & 20000 \text{ cal} \end{array}$$

gegenüber

$$\begin{array}{llr} \text{II.} & CH_4 = CH_3 + H - & 90000 \text{ cal} \\ & H + Cl = HCl & +100000 \text{ „} \\ \hline & CH_4 + Cl = CH_3 + HCl + & 10000 \text{ cal.} \end{array}$$

---

[1]) G. HEYMER, In Anknüpfung an seine Dissertation. Göttingen 1926.

Das Absinken der Quantenausbeute der Methanchlorierung mit der Belichtungszeit lässt sich auf Grund der vorstehenden Reaktionsschemata nicht ohne zusätzliche Annahmen erklären. Die anfangs entwickelte Vorstellung von dem Reaktionsverlauf lässt sich nicht halten. Es ist nicht möglich, die Abnahme der Quantenausbeute durch die Annahme zu deuten, dass die Chlorierung in vier voneinander verschiedenen Stufen sich vollzieht und die gemessene Quantenausbeute sich jeweils aus den Quantenausbeuten der vier Teilreaktionen nach Massgabe der Konzentration der Methanchloride zusammensetzt.

Es wäre ferner denkbar, dem im Reaktionsgemisch enthaltenen Wasserdampf eine entscheidende Rolle zuzuschreiben. Die Übereinstimmung der Chlormethanreaktion und der Chlorwasserstoffreaktion lässt es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass die Quantenausbeute mit zunehmender Trocknung des Reaktionsgemisches absinkt. Würde man also annehmen, dass innerhalb der Reaktionskette, die sich bei Belichtung feuchter Chlor-Methangemische ausbildet, Wasser verbraucht wird, so würde sich daraus ein Absinken der Quantenausbeute ergeben können. Da Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in wässeriger Emulsion verseift werden[1]), ist eine Reaktion der entstehenden Produkte mit Wasser denkbar. Gegen eine solche Annahme lässt sich folgendes anführen.

Der Einfluss des Wassers auf die Reaktion kann von zweierlei Art sein, es kann die Reaktionsgeschwindigkeit dem jeweils vorhandenen Wasserdampfdruck proportional sein, oder es kann ein kritischer Wasserdampfdruck auftreten, wie bei der Chlorwasserstoffreaktion beobachtet wurde. Oberhalb dieses kritischen Wasserdampfdruckes würde der Umsatz in Form einer Kette stattfinden, und die Länge der Reaktionskette wäre vom Wasserdampfdruck weitgehend unabhängig; unterhalb aber würde es nicht zur Ausbildung einer Kettenreaktion kommen, die Quantenausbeute wäre sehr viel kleiner.

Träfe die erste Möglichkeit zu, so müsste der anfänglich beobachtete Wert der Quantenausbeute eine Funktion des Wasserdampfdruckes des Reaktionsgemisches vor Beginn der Belichtung sein. Obwohl aber bei den einzelnen vergleichbaren Versuchen der Wasserdampfdruck sicherlich nicht gleich gewesen ist, zeigt sich ein Unterschied in der angedeuteten Art nicht. Würde die zweite Möglichkeit zutreffen, würde also ein kritischer Wasserdampfdruck existieren, so müsste beim

[1]) BENRATH, Lieb. Ann. **382**, 224. 1911.

Unterschreiten dieses kritischen Druckes ein plötzliches Absinken der Quantenausbeute von dem Anfangswert auf den Endwert zu beobachten sein. Man würde erwarten, dass wenigstens bei einigen Versuchen die Quantenausbeute eine Zeitlang auf einem Wert von der Grössenordnung 10^4 Mol/$h\nu$ bliebe, um dann plötzlich auf einen geringeren Wert abzufallen. Die Versuche ergeben aber stets einen starken Abfall gleich zu Beginn der Reaktion. Eine Deutung des Abfalls der Quantenausbeute aus einer Mitwirkung des Wassers erscheint demnach unwahrscheinlich.

Legt man ein der NERNSTschen Kette analoges Reaktionsschema zugrunde, so muss die mit der Belichtungszeit geringer werdende Quantenausbeute so gedeutet werden, dass mit der Zeit die Länge der Reaktionskette verkürzt wird, d. h. dass die Wahrscheinlichkeit der die Kette abbrechenden Reaktionen gegenüber den Teilreaktionen innerhalb der Kette wächst. Die Verkürzung der Kette ist offenbar dem Umsatz proportional, so dass entweder das Verschwinden eines Reaktionsteilnehmers oder die Bildung eines Reaktionsproduktes die Wahrscheinlichkeit der zum Abbruch der Kette führenden Reaktionen vergrössert.

Die Bildung von CCl_4 und HCl und die Abnahme von CH_4 und der chlorierbaren Chlormethane und des Cl_2 während der Belichtung lässt ohne weitere Annahme eine Deutung für die Abnahme der Quantenausbeute nicht zu. Man wird vielmehr zur Erklärung der Versuchsergebnisse annehmen müssen, dass mit der Bildung der Salzsäure die Entstehung eines Molekülkomplexes innerhalb der Kette gefördert wird, und dass hierdurch mittelbar die Wahrscheinlichkeit des Auftretens solcher Reaktionen begünstigt wird, die den Abbruch der Kette fördern. Eine auf Grund der Annahme eines solchen intermediär auftretenden Molekülkomplexes durchgeführte Formulierung der Vorgänge ist folgende:

Das wahrscheinlichere Reaktionsschema der Methanchlorierung hat die Form:

a) $CH_4 + Cl = CH_3 + HCl$
$CH_3 + Cl_2 = CH_3Cl + Cl$
$CH_4 + Cl = CH_3 + HCl$
$CH_3 + Cl_2 = CH_3Cl + Cl$ usw.

b) $CH_3Cl + Cl = CH_2Cl + HCl$
$CH_2Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + Cl$ usw.

Ausser diesen Reaktionen sind folgende Kettenglieder denkbar:

$$CH_3 + Cl = CH_2 + HCl \qquad CCl + Cl = C + Cl_2$$
$$CH_2 + Cl = CH + HCl \qquad CH_2Cl + Cl = CHCl + HCl$$
$$CH + Cl = C + HCl \qquad CHCl + Cl = CCl + HCl$$
$$CHCl_2 + Cl = CCl_2 + HCl \qquad CCl_3 + Cl = CCl_2 + Cl_2$$
$$CCl_2 + Cl = CCl + Cl_2$$

Zum Abbruch führen:

$$Cl + Cl = Cl_2 \qquad CCl_3 + Cl = CCl_4$$
$$CH_3 + Cl = CH_3Cl \qquad CH_3 + CH_3 = C_2H_6$$
$$CH_2Cl + Cl = CH_2Cl_2 \qquad CH_2Cl + CH_3 = C_2H_5Cl \text{ usw.}$$
$$CHCl_2 + Cl = CHCl_3$$

Man muss annehmen, dass einzelne Reaktionen, die zur Bildung von atomarem Kohlenstoff führen, nicht möglich sind, oder aber dass zur Ausbildung solcher Reaktionen Radikale und Chloratome besonders hoher kinetischer Energie notwendig sind, so dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Kohlenstoff unter gewöhnlichen Umständen sehr gering ist. Erst bei gleichzeitig hoher Konzentration sowohl der Radikale als auch der Chloratome ist die Wahrscheinlichkeit hinreichend gross, dass es zur Aufspaltung des Radikals und damit zur Abscheidung von Kohlenstoff kommt. Die bei der Bildung von elementarem Kohlenstoff freiwerdende Energie verursacht dann ein starkes Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit. Die gleichzeitige hohe Konzentration der Radikale und der Chloratome wird erreicht durch intensive Bestrahlung des Gasgemisches mit genügend kurzwelligem Licht. Die Ausbildung einer Explosion und die Abscheidung von Kohlenstoff tritt also nur in stark bestrahlten Gemischen ein.

Die Wahrscheinlichkeit der Reaktionen vom Typus $CH_3 + CH_3$ wird um so grösser sein, je grösser die Konzentration der Radikale wird, und je grösser die Wahrscheinlichkeit der Dreierstösse ist. Die Konzentration der Radikale wächst mit Steigerung der eingestrahlten Energie und höherer Chlorkonzentration, so dass die Bildung von Äthanprodukten bei grosser Intensität der Bestrahlung und hohem Chlorgehalt verständlich wird.

Auch die weiteren angeführten Reaktionen, die zum Abbruch der Kette führen, sind nur im Dreierstoss möglich, also selten. Dadurch wird es erklärlich, dass die Quantenausbeute wenigstens zu Beginn der Reaktion Werte von der Grössenordnung 10^4 Mol/$h\nu$ erreicht. Mit

der Belichtungsdauer wächst die Konzentration der Salzsäure und Methanchloride, während die Zahl der Chlor- und Methanmoleküle geringer wird. Da jedoch eine Reaktion der aktiven Reaktionsträger in der Kette bei Stössen mit den Salzsäure- und Tetrachlorkohlenstoffmolekülen nicht anzunehmen ist, so müsste die Kettenlänge gleich bleiben, da die Wahrscheinlichkeit der die Kette beendenden Dreierstösse nicht gewachsen ist. Nimmt man aber an, dass beim Zusammentreffen von Salzsäuremolekülen mit Radikalen in besonderen Fällen eine Anlagerung des Salzsäuremoleküls an das Radikal erfolgt, so wird eine Rekombination bzw. Bindung der aktiven Teile der Kette wahrscheinlicher. Innerhalb der Verweilzeit kann dann ein Stoss der Anlagerungsverbindung mit Chloratomen oder Radikalen erfolgen, ein Dreierstoss wäre nicht erforderlich, denn solche Stösse würden zur Bildung je zweier Moleküle führen können nach dem Schema:

$$\begin{matrix} CH_3 + Cl = CH_3Cl + HCl \\ HCl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 + CH_3 = CH_4 + CH_3Cl \\ HCl \end{matrix}$$

Durch solche Reaktionen werden der Kette aktive Reaktionsträger entzogen, die mittlere Länge der Kette nimmt ab. Die Wahrscheinlichkeit eines die Reaktionskette beendenden Umsatzes, der nunmehr ohne Dreierstoss möglich ist, wird erhöht, und die Wahrscheinlichkeit wird mit steigendem Salzsäuregehalt grösser, weil die Konzentration der Anlagerungsverbindung wächst.

So lässt sich erklären, dass die Quantenausbeute bei der Chlorierung des Methans, Methylchlorids und Methylenchlorids abnimmt, da für jedes verschwindende Chlormolekül ein Salzsäuremolekül entstehen muss. Die Abnahme der Quantenausbeute ist der Geschwindigkeit der Salzsäurebildung proportional. Die mittlere Kettenlänge nimmt also um so schneller ab, je grösser die Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure ist. Umgekehrt ist die Menge der gebildeten Salzsäure der Kettenlänge proportional, so dass das Absinken der Quantenausbeute — gemessen am Absinken des Chlorgehalts — zu Beginn der Reaktion sehr stark sein wird und mit der Belichtungsdauer sich verringert.

Der anfängliche Wert der Quantenausbeute wird vom Chlordruck weitgehend unabhängig sein, da die die Quantenausbeute bestimmende Kettenlänge in erster Linie von der Konzentration der sich erst bildenden Salzsäure abhängt. Die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung ist um so grösser, je mehr Ketten anfänglich zur Ausbildung gelangen. Da mit steigendem Chlorgehalt der Gemische die absorbierte Energie

wächst, so muss der Abfall der Quantenausbeute bei hohem Chlorgehalt zu Beginn der Reaktion sehr steil sein. Die erste Bestimmung der Quantenausbeute kann aber erst erfolgen, nachdem bereits eine gewisse Zeit verstrichen ist. Der zur Messung gelangte Anfangswert der Quantenausbeute muss daher mit steigender Anfangskonzentration des Chlors bei tieferen Werten liegen. Der Abfall der Quantenausbeute von dem gemessenen Anfangswert dagegen muss bei anfänglich höherem Chlorgehalt schwächer erfolgen, da der relative Zuwachs der Salzsäurekonzentration geringer ist.

Die zeitliche Abhängigkeit der Quantenausbeute, wie sie sich qualitativ auf Grund der Theorie ergibt, ist in Fig. 6 wiedergegeben.

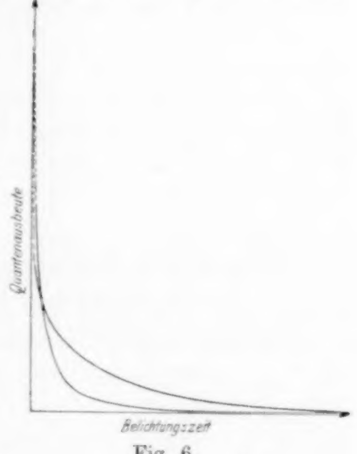


Fig. 6.

Die punktiert gezeichneten Linien geben die nicht messbaren Anfangsteile der Kurven an. Die gemessenen Anfangswerte fallen mit steigender Anfangskonzentration des Chlors, der Abfall der Quantenausbeute wird mit steigendem Chlorgehalt geringer, wie die Versuche ergeben haben.

Weiter lässt sich die Tatsache, dass die Quantenausbeute bei der Chlorierung des Methans, Methylchlorids und Methylenchlorids unter den Wert der Quantenausbeute der Chloroformchlorierung bei längerer Versuchsdauer sinkt, auf Grund der Annahme ableiten, dass die Bildung intermediärer Additionsverbindungen zwischen Salzsäure und einem Radikal nur bei solchen Radikalen möglich ist, die mindestens ein Wasserstoffatom enthalten. Bei der Chlorierung des Chloroforms können solche Verbindungen nicht auftreten, die Quantenausbeute ist von der Versuchsdauer unabhängig; wohl aber bei der Chlorierung des Methans, Methylchlorids und Methylenchlorids. Sie entziehen der Kette sowohl Radikale wie Chloratome, wodurch sie den Fortgang der Reaktion verhindern. Durch diese vorübergehend auftretenden Verbindungen aus den niederen Chlormethanen können aber auch der Chloroformkette Chloratome entzogen werden, so dass auf diese Weise auch die Chloroformkette verkürzt wird.

Es sei schliesslich noch ausdrücklich bemerkt, dass die Berechtigung zu dem hier durchgeführten Vergleich der Quantenausbeute bei

den verschiedenen Gemischen dadurch gewährleistet ist, dass alle Gemische in demselben Quarzgefäss untersucht wurden, dass also die Grösse der Wand unverändert blieb. Das aber ist wichtig, denn bei Kettenreaktionen ist der Zahlenwert der Quantenausbeute abhängig von der Grösse der Gefässwand. Der chemische Umsatz für ein absorbiertes Quant wird um so geringer sein, je häufiger die Gelegenheit zum Abreissen der Kette ist. Bei der Chlorwasserstoffbildung z. B. sind die die Kette abreissenden Reaktionen:

$$Cl + Cl = Cl_2;\ H + H = H_2 \text{ und } H + Cl = HCl.$$

Diese Reaktionen, die nur im Dreierstoss möglich sind, sind im Gasraum selten. Die Rolle eines dritten Partners übernimmt vorzugsweise die Wand. Aus dieser Erwägung heraus war auf Konstanz des Verhältnisses von Gefässwand zum Volumen zu achten.

Versuch zur Bestimmung der Quantenausbeute an Methan-Chlorgemischen bei weitgehender Trocknung.

Da nach den vorliegenden Ergebnissen zwischen der photochemischen Chlorwasserstoffreaktion und der Methanchlorierung eine Analogie besteht, so wurde ein Versuch unternommen festzustellen, ob bei weitgehender Trocknung des Chlor-Methangemisches die Kettenreaktion ausbleibt und ein einfacherer Reaktionsmechanismus auftritt. Der Versuch konnte nur qualitativen Charakter haben und zur Orientierung dienen, weil zur quantitativen Durchführung eine Verfeinerung des Nachweises der Chlorabnahme nötig gewesen wäre.

Die Darstellung der trockenen Gase geschah nach der von Coehn und Tramm angegebenen Methode[1]) durch Destillation der Gase über flüssiger Luft. Methan wurde einer Bombe entnommen und mehrfach fraktioniert kondensiert. Chlor wurde aus unter Luftabschluss dargestelltem Goldtrichlorid entwickelt. Zur Vermeidung von Hahnfettdämpfen wurden nur Kugelverschlüsse verwandt. Es wurde mit der Quecksilberlinie $\lambda = 4358$ Å belichtet. Nach 2stündiger Bestrahlung zeigte sich kein messbarer Umsatz, der Chlorverbrauch lag innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung. Erst nach weiterer 3stündiger Belichtung im hellen Tageslicht zeigte sich eine geringe Abnahme der Chlorkonzentration. Es scheint demnach bei trockenen Gasen im

[1]) A. Coehn und H. Tramm, loc. cit.

Sichtbaren ein Umsatz stattzufinden, doch hat die Quantenausbeute sicherlich einen weitaus geringeren Wert als bei entsprechenden Versuchen mit feuchten Gemischen. Es wäre denkbar, dass die Trocknung der Gase nicht so weit getrieben war, dass eine Reaktion im Sichtbaren gänzlich ausbleibt, wie es bei stark getrockneten Chlor-Wasserstoffgemischen der Fall ist.

Zusammenfassung.

1. Bei feuchten Methan-Chlorgemischen erreicht die Quantenausbeute für $\lambda = 4358$ Å zu Beginn der Belichtung einen Wert von der Grössenordnung 10^4 Mol/$h\nu$. Die Quantenausbeute erweist sich als eine Funktion der Belichtungszeit, sie sinkt während der Versuchsdauer stark ab.

2. Die photochemische Methanchlorierung ist sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen des Gemisches. Die Beimengungen von Fremdgasen bewirken bei der Belichtung das Auftreten einer Induktionsperiode.

3. Die Chlorierung des Methylchlorids und Methylenchlorids sind photochemische Reaktionen, im Dunkeln zeigt sich bei Zimmertemperatur kein merklicher Umsatz. Die Quantenausbeute hat qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie bei der Methanchlorierung; die Grössenordnung ist dieselbe.

4. Auch die Chlorierung des Chloroforms findet im Dunkeln in merklichem Umfange nicht statt. Die Quantenausbeute bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 4358$ Å ist aber im Gegensatz zu den anderen Chlorierungsprodukten des Methans innerhalb der Versuchsfehler konstant und von der Grössenordnung 10^3 Mol/$h\nu$.

5. Die Photochlorierung des Methans verläuft im Ultraviolett für das Spektralgebiet $\lambda = 2536$ bis 2654 Å ebenso wie im Sichtbaren. Die Quantenausbeute erreicht zu Beginn der Belichtung einen Wert von der Grössenordnung 10^4 Mol/$h\nu$. Mit der Dauer der Belichtung sinkt die Ausbeute ab.

6. Die Bestimmung der Reaktionsprodukte des monochromatisch bestrahlten Methan-Chlorgemisches bringt den Nachweis für die gleichzeitige Bildung von Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Eine Bildung von Chloräthanen liegt unter den benutzten Versuchsbedingungen nicht vor.

7. Es wird ein Versuch gemacht, die Versuchsergebnisse, insbesondere das Absinken der Quantenausbeute mit der Versuchsdauer, zu deuten.

8. Ein stark getrocknetes Methan-Chlorgemisch zeigt im Sichtbaren einen Umsatz, doch ist die Quantenausbeute sehr viel geringer als bei Belichtung feuchter Gemische.

Die Durchführung der Arbeit wurde ermöglicht dank einer Unterstützung von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Göttingen, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Instituts.

Mai 1930.

Röntgenanalyse der Kupfer-Manganlegierungen.

Von

Elis Persson.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 30.)

Es wird über eine röntgenkristallographische Untersuchung des Kupfer-Mangansystems berichtet und die Möglichkeit eines kontinuierlichen Übergangs der Kupfer- in die γ-Manganphase bei steigendem Mangangehalt erörtert. Diese Diskussion erstreckt sich auch auf die Änderung des Volumens pro Atom in den Kupfer-Manganlegierungen mit der Zusammensetzung.

Die folgende Arbeit ist als ein Glied einer Reihe von Untersuchungen über die Konstitution und den Kristallbau ferromagnetischer Manganlegierungen zu betrachten[1]). Die wichtigsten derselben sind ja die sogenannten Heuslerschen Legierungen, die aus Kupfer und Mangan nebst einer dritten Komponente wie Aluminium, Zinn oder Zink bestehen. Da Kupfer und Mangan in sämtlichen diesen Legierungen enthalten sind, ist es für die Ermittlung der Konstitution aller dieser Systeme nötig, das Gleichgewichtsdiagramm des Zweistoffsystems Kupfer-Mangan zu kennen.

Nun sind freilich schon viele Untersuchungen zu diesem Zweck ausgeführt worden, die zuletzt zu dem Ergebnis geführt haben, dass wir es in diesem Falle einfach mit einer ununterbrochenen Mischkristallreihe zu tun haben. Seitdem in letzter Zeit die Struktur der Komponenten mittels Röntgenstrahlen untersucht werden konnte und es sich dabei herausgestellt hat, dass Kupfer und Mangan nicht isomorph sind, ist man aber genötigt, die Zuverlässigkeit des häufig wiedergegebenen einfachen Gleichgewichtsdiagramms des Kupfer-Mangansystems in Frage zu stellen. Jedenfalls muss das Diagramm mit Rücksicht auf die neuerdings entdeckte Allotropie des Mangans vervollständigt werden.

Frühere Untersuchungen.

Wie erwähnt, sind schon viele Untersuchungen über die Konstitution der Kupfer-Manganlegierungen ausgeführt worden. Unter ihnen sind in erster Linie die thermisch-analytische und mikro-

[1]) Vgl. E. Persson, Z. Physik 57, 126. 1929.

graphische Arbeit von R. Sahmen[1]) sowie die mittels derselben Methoden ausgeführten Untersuchungen von S. Žemcžužny, S. Urasow und A. Rykowskow[2]) zu nennen. Nach Sahmen stellen die Legierungen eine ununterbrochene Mischkristallreihe dar; und nach demselben Verfasser „lässt es sich mikroskopisch an den Legierungen sehr schön verfolgen, wie die bei schneller Abkühlung inhomogen ausgeschiedenen Mischkristalle durch andauerndes Erhitzen allmählich homogenisiert werden können". Nach den drei russischen Forschern, die im wesentlichen zu demselben Ergebnis wie Sahmen gelangten, verlaufen die Solidus- und Liquiduskurven durch das ganze Diagramm vollständig kontinuierlich mit einem Minimum bei 38·3 Atomproz. Mangan und 866° C.

Schon bevor die Kristallstruktur des Mangans bekannt war, wurde von R. A. Patterson[3]) eine Röntgenanalyse des Kupfer-Mangansystems ausgeführt. Nach ihm kann die Kupferphase Mangan bis etwa 30% in fester Lösung aufnehmen, wobei der Gitterparameter mit steigendem Mangangehalt von 3·60 Å bis auf etwa 3·70 Å ansteigt. Bei noch höherem Mangangehalt dehnt sich das Gitter viel weniger aus. Von 50% Mangan ab treten neue Interferenzen in den Photogrammen auf, aber sogar bei 90% Mangan sind noch die Linien der flächenzentriert kubischen Kupferphase in den Photogrammen zu sehen. Ihr Parameter ist dann auf 3·74 Å gestiegen. Patterson zieht aus seinen Ergebnissen im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen den Schluss, dass bei den Kupfer-Manganlegierungen ein Zweiphasengebiet zwischen etwa 35 und 100% Mangan vorhanden ist.

Dies Ergebnis schien nun tatsächlich im Hinblick auf den späteren Befund der röntgenkristallographischen Untersuchungen des Mangans viel Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Wie wir später sehen werden, enthalten die Schlussfolgerungen von Patterson jedoch bei weitem nicht die ganze Wahrheit.

Kupfer kristallisiert flächenzentriert kubisch; Mangan tritt nach den Untersuchungen von A. Westgren und G. Phragmén[4]) sowie von A. J. Bradley[5]) und G. D. Preston[6]) in zwei verwickelt kristalli-

---

[1]) R. Sahmen, Z. anorg. Ch. **57**, 20. 1908. [2]) S. Žemcžužny, S. Urasow und A. Rykowskow, Z. anorg. Ch. **57**, 253. 1908. [3]) R. A. Patterson, Physic. Rev. **23**, 552. 1924. [4]) A. Westgren und G. Phragmén, Z. Physik **33**, 777. 1925. [5]) A. J. Bradley, Phil. Mag. (6) **50**, 1018. 1925. Vgl. auch A. J. Bradley und J. Thewlis, Pr. Roy. Soc. (A) **115**, 456. 1927. [6]) G. D. Preston, Phil. Mag. (7) **5**, 1198. 1928.

sierenden kubischen Modifikationen α und β auf. Nach den erwähnten Forschern hat freilich frisches Elektrolytmangan eine an das Kupfergitter erinnernde flächenzentrierte Struktur; es ist aber tatsächlich nicht kubisch sondern hat eine pseudokubische tetragonale Symmetrie. Sowohl WESTGREN und PHRAGMÉN wie BRADLEY haben übrigens die Frage offen gelassen, ob dieses Produkt, das sogenannte γ-Mangan, in der Tat nicht aus einem Hydrid bestände.

MARIE GAYLER[1]) hat reines Mangan thermisch-analytisch und mikrographisch sehr genau untersucht und hat dabei auf der Abkühlungskurve des Metalls ausser dem Schmelzpunkt Haltepunkte auch bei 1191°, 1024°, 742° und 682° C gefunden. Die Diskontinuität bei 742° C war viel ausgeprägter als die bei 682° C. Bei mikroskopischer Untersuchung zeigte es sich auch, dass sich bei 742° C eine Phasenumwandlung ereignet, während der Ursprung des Haltepunkts bei 682° C nicht festgestellt werden konnte. Ob die bei 1191° und 1024° C auftretenden Knickpunkte der Kurven von Strukturänderungen begleitet sind, wurde bei dieser ersten Untersuchung von GAYLER über die Umwandlungen des Mangans nicht untersucht.

Zu einer vollständigeren Klärung der Frage von der Allotropie des Mangans schien eine Röntgenuntersuchung nötig zu sein und ich habe deswegen zusammen mit E. ÖHMAN den Versuch gemacht, reines Mangan bei hoher Temperatur röntgenographisch zu untersuchen. Diese Versuche misslangen aus Gründen, die ÖHMAN neuerdings in einem Bericht darüber angegeben hat[2]). Wir mussten einen anderen Weg einschlagen. Binäre Legierungen von Mangan mit einigen Prozenten Eisen, Nickel oder Kupfer wurden von Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunkts abgeschreckt. Sie erwiesen sich alle bei röntgenographischer Untersuchung als flächenzentriert tetragonal und die Gitterkonstanten waren nahe gleich den des γ-Mangans. Diese Substanz besteht also wahrscheinlich nicht aus einem Hydrid, sondern scheint eine Modifikation des Mangans zu sein, die nur bei hoher Temperatur stabil ist, die aber bei elektrolytischer Ausfällung des Metalls primär gebildet wird. Systematische Abschreckversuche mit darauffolgenden Röntgenuntersuchungen ermöglichten eine Bestimmung der Temperaturgrenze des Gebiets der homogenen γ-Manganlegierungen und durch Extrapolation dieser

---

[1]) MARIE GAYLER, J. Iron Steel Inst. **115**, 393. 1927. [2]) E. ÖHMAN, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 81. 1930.

Kurve bis zum reinen Mangan wurde gefunden, dass die β-γ-Umwandlung bei dem höchsten der von GAYLER gefundenen Haltepunkte, also bei 1191° C, stattfindet. Dies wurde auch neuerdings von GAYLER durch eine nochmalige mikroskopische Untersuchung abgeschreckter Manganproben bestätigt[1]). Sie konnte dabei feststellen, dass Mangan bei 1191° C umkristallisiert, während bei 1024° C eine polymorphe Transformation nicht stattfindet. Eine kurze Notiz über unsere Untersuchung von *Cu-Mn-*, *Fe-Mn-* und *Ni-Mn*-Legierungen zur Erläuterung der Allotropiefrage des Mangans[2]), erschien fast gleichzeitig mit einer Mitteilung von SINKITI SEKITO[3]), dessen Ergebnisse sich im grossen ganzen mit denen von ÖHMAN und mir decken.

Unsere jetzige Kenntnis der Manganmodifikationen kann also folgendermassen zusammengefasst werden. Von gewöhnlicher Temperatur bis 742° C ist α-Mangan stabil. Es kristallisiert raumzentriert kubisch, der Elementarkubus, in dem 58 Atome enthalten sind, hat eine Kantenlänge von $8{\cdot}894 \pm 0{\cdot}005$ Å. Zwischen 742° und 1191° C tritt Mangan in seiner β-Modifikation auf, die durch ein einfach kubisches Gitter gekennzeichnet ist, dessen Elementarkubus 20 Atome enthält und die Kantenlänge $6{\cdot}300 \pm 0{\cdot}003$ Å hat. Von 1191° C bis zum Schmelzpunkt 1242° C ist die γ-Modifikation stabil. Ihre flächenzentriert tetragonale Elementarzelle hat, wie im folgenden gezeigt werden wird, die Dimensionen $a = 3{\cdot}774 \pm 0{\cdot}005$ Å, $c = 3{\cdot}526 \pm 0{\cdot}008$ Å und demgemäss das Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 0{\cdot}934$. Sämtliche dieser Angaben über die Gitterdimensionen der Manganmodifikationen beziehen sich auf gewöhnliche Temperatur.

Ausführung und Ergebnisse der Röntgenanalyse.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Elektrolytkupfer und vakuumdestilliertem Mangan hergestellt, wobei Magnesiatiegel und ein Vakuumofen mit Kohlerohrerhitzung verwendet wurden. Es wurde durch eine Analyse festgestellt, dass das Mangan höchstens 0·3 % Verunreinigungen enthielt; davon war 0·04 % Kohlenstoff. Die Zusammensetzung der Legierungen wurde durch chemische Analyse nachgeprüft, wobei die für die Konstitutionsermittlung

[1]) MARIE GAYLER, Nature **124**, 840. 1929. [2]) E. PERSSON und E. ÖHMAN, Nature **124**, 333. 1929. [3]) SINKITI SEKITO, Z. Krist. **72**, 406. 1929.

wichtigsten, d. h. die manganreichen, sowohl auf Kupfer- wie Mangangehalt untersucht wurden; die anderen wurden nur auf Kupfer analysiert. Die zur Untersuchung gelangenden Feilspäne der Legierungen waren zur Wärmebehandlung in evakuierten Glas- oder Quarzröhren eingeschlossen. Die Untersuchung wurde nach der Pulvermethode ausgeführt, wobei drei nach dem Fokussierungsprinzip gebauten Kameras verwendet wurden. Es wurde *Cr-K*-Strahlung benutzt; $\lambda_{\alpha_1} = 2{\cdot}285$ Å; $\lambda_{\alpha_2} = 2{\cdot}289$ Å; $\lambda_{\beta} = 2{\cdot}080$ Å.

In den Photogrammen der von 800° C abgeschreckten Legierungen, die 0 bis 83 % Mangan enthielten, waren nur die Interferenzen der flächenzentriert kubischen Kupferphase zu sehen. Eine ziemlich ausgeprägte Verschiebung der Linien mit steigendem Mangangehalt konnte innerhalb des Konzentrationsgebiets 0 bis 40 Atomproz. Mangan wahrgenommen werden; das Gitter vergrössert sich mit wachsender Mangankonzentration sehr stark innerhalb dieses Intervalls. Die abgeschreckten Proben mit höherem Mangangehalt ergaben etwas unscharfe Interferenzen; ihre K_{α}-Dublette waren nicht aufgelöst. Der Gitterparameter nimmt auch mit steigendem Mangangehalt innerhalb dieses Intervalls viel langsamer zu, ja, es scheint sogar, als ob das Gitter, wenn der Mangangehalt von 70 auf 83 % ansteigt, sich verkleinern würde.

Die Röntgendaten einer Legierung mit 73·8 % Mangan sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In dieser und in den folgenden Tabellen bezeichnet θ den Abbeugungswinkel und Σh^2 die Summe der Quadrate der MILLERschen Indices. Die relative Intensität, *I*, wird folgendermassen graduiert: s.s. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittelstark, st. = stark und s.st. = sehr stark.

Tabelle 1. Pulverphotogramm einer Legierung mit 73·8 Atomproz. Mangan. 1 Stunde bei 880° C geglüht und abgeschreckt.

I.	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Σh^2	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$
st.	β	0·2321	3	0·0774
st.	α	0·2791	3	0·0930
s.s.	β	0·3079	4	0·0770
s.	α	0·3721	4	0·0930
s.	β	0·6179	8	0·0772
st.	α	0·7450	8	0·0931
s.s.	β	0·8509	11	0·0773

Quadratische Form: $\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}0931\, \Sigma h^2 \; . \; . \; . \; K_\alpha$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}0772\, \Sigma h^2 \; . \; . \; . \; K_\beta$$

Die aus den Photogrammen der verschiedenen im Homogenitätsgebiet abgeschreckten Legierungen ermittelten Parameterwerte finden sich in der Tabelle 2 und sind graphisch in Fig. 1 wiedergegeben.

Tabelle 2. Veränderung der Gitterdimensionen mit der Zusammensetzung der Kupfer- und der γ-Manganphase in geglühten und dann abgeschreckten Legierungen.

Atomproz. Mangan	Glüh- und Abschreckungstemperatur in Grad	Zeit des Glühens in Stunden	Parameter der Kupferphase in Å	Elementardimensionen der γ-Manganphase		
				a in Å	c in Å	$\frac{c}{a}$
0	500	$^1/_2$	3·607	—	—	—
16·9	820	5	3·670	—	—	—
34·8	600	1	3·713	—	—	—
41·5	800	1	3·730	—	—	—
59	800	1	3·740	—	—	—
73·8	880	1	3·745	—	—	—
77	820	5	3·742	—	—	—
84·0	850	2	—	3·738	3·713	0·993
86·5	890	1	—	3·755	3·660	0·975
90·2	1000	3	—	3·763	3·629	0·965
90·7	940	1	—	3·763	3·617	0·961
92·7	1030	$^1/_2$	—	3·761	3·595	0·956
96·4	1040	3	—	3·771	3·556	0·943

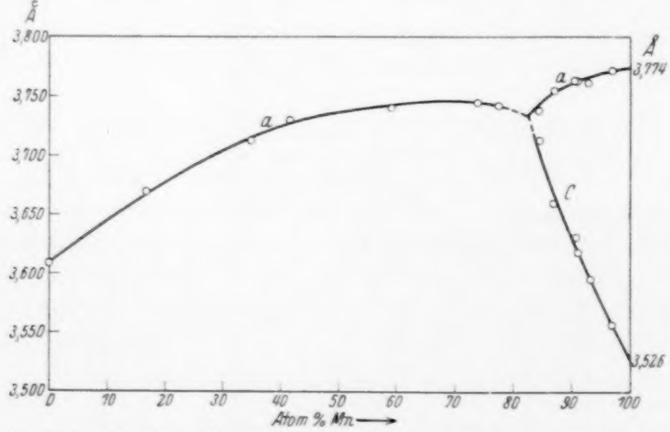


Fig. 1. Veränderung der Gitterparameter der Kupfer- und der γ-Manganphase mit der Zusammensetzung.

In den Photogrammen der Legierungen mit mehr als 80% Mangan, die einige Stunden bei etwa 750° C getempert wurden, treten ausser den Interferenzen der flächenzentriert kubischen Phase — im folgenden einfach die Kupferphase genannt — auch die Linien des β-Mangans hervor; es scheidet sich also bei diesem Tempern ein wenig β-Mangan aus. Es konnte aber keine Verschiebung der Interferenzen der Kupferphase wahrgenommen werden (vgl. Tabelle 3, B). Wenn die Legierungen bei einer Temperatur unterhalb 740° C andauernd getempert werden, scheidet sich α-Mangan aus. Die ursprüngliche Phase verarmt da-

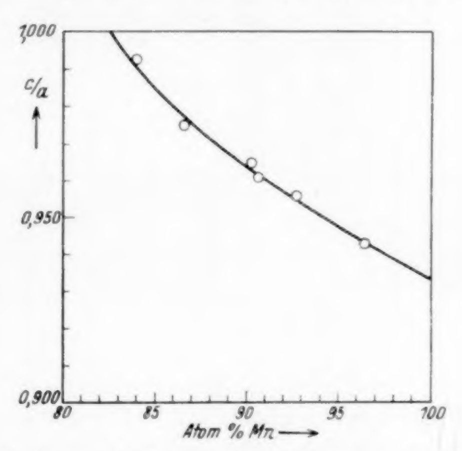


Fig. 2. Veränderung des Achsenverhältnisses der γ-Manganphase.

durch an Mangan so sehr, dass sich eine Gitterverminderung derselben durch eine Verschiebung der Röntgeninterferenzen bekundet (vgl. Tabelle 3, C).

Mit Hilfe der Fig. 1 ist es möglich, aus dem Gitterparameter der Kupferphase die Sättigungskonzentration derselben bei verschiedenen Temperaturen zu finden. Die in dieser Weise ermittelten Konzentrationswerte finden sich in Tabelle 4 I. Teil und sind in Gleichgewichtsdiagramm der Fig. 3, wo sie die Lage der Kurve AB bestimmen, eingetragen. Wird diese Kurve bis zu 0° C herab extrapoliert, so findet man, dass die Kupferphase bei dieser Temperatur schon bei einem Mangangehalt von 10 bis 20% gesättigt ist.

Die Legierungen mit mehr als 83 Atomproz. Mangan müssen um reine γ-Mn-Phase zu ergeben bei einer mit steigendem Mangangehalt immer höheren Temperatur abgeschreckt werden. Die Röntgen-

Tabelle 3. Veränderung der Gitterdimensionen mit der Glühtemperatur.

	Atomproz. Mangan	Glühtemperatur in Grad	Zeit des Glühens in Std.	Röntgenographisch nachgewiesene Phasen									
				Kupferphase		γ-Manganphase				β-Mangan		α-Mangan	
				I.[1]	a in Å	I.[1]	a in Å	c in Å	$\frac{c}{a}$	I.[1]	a in Å	I.[1]	a in Å
A	96·4	1040	3	—	—	st.	3·771	3·556	0·943	s.	(6·212)	—	—
A	92·7	975	1	—	—	st.	3·765	3·601	0·956	s.s.	—	—	—
A	96·4	965	3	—	—	st.	3·771	3·599	0·955	s.	—	—	—
A	92·7	850	1	—	—	st.	3·764	3·617	0·961	s.	—	—	—
A	90·2	770	24	—	—	st.	3·761	3·672	0·976	st.	6·302	—	—
B	90·2	750	18	st.	3·739	—	—	—	—	st.	6·304	m.	8·917
B	86·5	750	12	st.	3·738	—	—	—	—	s.	—	—	—
C	73·8	700	14	st.	3·746	—	—	—	—	—	—	m.	8·915
C	84·0	600	12	m.	3·739	—	—	—	—	—	—	st.	8·903
C	59	600	8	st.	3·731	—	—	—	—	—	—	s.s.	(8·950)
C	92·7	600 500	40 35	s.	3·723	—	—	—	—	—	—	st.	8·904
C	73·8	500	15	m.	3·718	—	—	—	—	—	—	st.	8·902
C	77	400	108	m.	3·705	—	—	—	—	—	—	st.	8·906
C	59	400	108	st.	3·702	—	—	—	—	—	—	s.	(8·943)
C	34·8	400	108	st.	3·701	—	—	—	—	—	—	s.s.	—

Tabelle 4. Sättigungsgrenze der Kupfer- bzw. der γ-Manganphase bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur in ° C	Gitterparameter der gesättigten Kupferphase a in Å	Achsenverhältnis der gesättigten γ-Manganphase $\frac{c}{a}$	Sättigungsgrenze in Atomproz. *Mn*
400	3·746	—	28·3
500	3·718	—	35·2
600	3·731	—	45·1
700	3·746	—	etwa 70
770	—	0·976	86·5
850	—	0·961	$<$ 90·7
965	—	0·955	92·4
1040	—	0·943	$<$ 96·4

[1]) In den Intensitätsspalten dieser Tabelle wird die relative Intensität der in den Photogrammen auftretenden Interferenzreihen abgeschätzt. Es wird dadurch ein ungefähres Mass der relativen Menge der verschiedenen Phasen in den Legierungen angegeben.

daten zweier in dieser Weise abgeschreckten Legierungen, die 90·2 bzw. 96·4 Atomproz. Mangan enthalten, sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

Tabelle 5. Pulverphotogramme einer Legierung mit 90·2 Atomproz. Mangan. 3 Stunden bei 1000° C geglüht und dann abgeschreckt.

I.	Strahlung	$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
st.	β	1 1 1	0·2341	0·2349
s.st.	α	1 1 1	0·2846	0·2839
m.	β	2 0 0	0·3064	0·3057
s.	β	0 0 2	0·3297	0·3282
st.	α	2 0 0	0·3692	0·3689
m.	α	0 0 2	0·3977	0·3977
s.	β	2 2 0	0·6115	0·6114
m.	β	2 0 2	0·6342	0·6339
m.	α_1	2 2 0	0·7370	0·7370
s.	α_2	2 2 0	0·7391	0·7391
st.	α_1	2 0 2	0·7659	0·7659
m.	α_2	2 0 2	0·7680	0·7680
m.	β	3 1 1	0·8458	0·8463
s.s.	β	1 1 3	0·8912	0·8913
s.	β	2 2 2	0·9397	0·9396

Quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}09213\,(h_1^2 + h_2^2) + 0{\cdot}09935\,h_3^2 \ldots K_{\alpha_1}$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}09239\,(h_1^2 + h_2^2) + 0{\cdot}09960\,h_3^2 \ldots K_{\alpha_2}$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}07643\,(h_1^2 + h_2^2) + 0{\cdot}08205\,h_3^2 \ldots K_{\beta}$$

Der Unterschied zwischen der Kupfer- und der γ-Manganphase ist tatsächlich nicht gross; er kommt auch in den Photogrammen nur dadurch zum Ausdruck, dass die Interferenzen jener Phase mit Ausnahme derjenigen, die den Netzebenen (1 1 1) und (2 2 2) entsprechen, in den Photogrammen der γ-Manganphase als Dubletts auftreten. Mit steigendem Mangangehalt wächst der Linienabstand innerhalb dieser Dubletts stetig. Die Symmetrie sinkt also offenbar.

Tabelle 6. Pulverphotogramme einer Legierung mit 96·4 Atomproz. Mangan. 3 Stunden bei 1040° C geglüht und dann abgeschreckt.

I.	Strahlung	γ-Manganphase			β-Manganphase		
		$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	Σh^2	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$
st.	β	1 1 1	0·2374	0·2378	—	—	—
s.st.	α	1 1 1	0·2863	0·2868	—	—	—
s.	α	—	—	—	9	0·2963	0·0328
s.	β	2 0 0	0·3042	0·3046	—	—	—
s.s.	α	—	—	—	10	0·3276	0·0328
s.	β	0 0 2	0·3422	0·3422	—	—	—
s.s.	α	—	—	—	11	0·3633	0·0330
st.	α	2 0 0	0·3671	0·3671	—	—	—
m.	α	0 0 2	0·4128	0·4128	—	—	—
ss.	α	—	—	—	13	0·4270	0·0329
s.	β	2 2 0	0·6110	0.6092	—	—	—
s.	β	2 0 2	0·6459	0·6466	—	—	—
st.	α	2 2 0	0·7350	0·7342	—	—	—
st.	α	2 0 2	0·7805	0·7799	—	—	—
s.	β	3 1 1	0·8477	0·8471	—	—	—
s.	α	—	—	—	27	0·8868	0·0328

Quadratische Form der γ-Manganphase:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}09178\,(h_1^2 + h_2^2) + 0{\cdot}1032\,h_3^2 \ldots K_\alpha$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}07615\,(h_1^2 + h_2^2) + 0{\cdot}0855\,h_3^2 \ldots K_\beta$$

Quadratische Form der β-Manganphase:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}0329\,\Sigma h^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots K_\alpha$$

bei dem Übergang von der Kupfer- zur γ-Manganphase von einer kubischen auf eine niedrigere, eine pseudokubische herab, und die entsprechende Atomgruppierung weicht mit steigendem Mangangehalt von der kubischen immer mehr ab.

Wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, genügen die Röntgendaten der γ-Manganphase einer quadratischen Form, die einem flächenzentriert tetragonalen Gitter entspricht. Sowohl bezüglich Lage wie Intensität stimmen die Interferenzen mit den unter einer derartigen Voraussetzung berechneten überein. Das Gitter der γ-Manganphase kann als eine Struktur angesehen werden, die durch ein ganz gelindes Zusammendrücken des flächenzentriert kubischen Gitters in der

Richtung einer seiner tetragonalen Achsen zustandekommen könnte. Der Übergang des kubischen in das tetragonale Gitter tritt, wie aus den Fig. 1 und 2 entnommen werden kann, bei etwa 83 Atomproz. Mangan ein.

Aus diesen Figuren kann man auch sehen, wie sich die Gitterdimensionen a und c sowie das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ der γ-Manganphase mit dem Mangangehalt ändern. Durch Extrapolation der Kurven bis zu 100% Mangan können die entsprechenden Grössen des reinen γ-Mangans ermittelt werden. Es werden die folgenden Werte gefunden: für die Kante des Basisquadrats der Elementarzelle $a = 3{\cdot}774 \pm 0{\cdot}005$ Å, für die Höhe derselben $c = 3{\cdot}526 \pm 0{\cdot}008$ Å und für das Achsenverhältnis somit $\frac{c}{a} = 0{\cdot}934$. Diese Werte stimmen fast vollständig mit den von Westgren und Phragmén für Elektrolytmangan gefundenen: $a = 3{\cdot}774 \pm 0{\cdot}003$ Å, $c = 3{\cdot}533 \pm 0{\cdot}003$ Å und $\frac{c}{a} = 0{\cdot}937$ überein. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass Mangan, wenn es elektrolytisch ausgefällt wird, in der Form seiner γ-Modifikation auftritt.

Wird eine Legierung mit mehr als 83 Atomproz. Mangan bei einer Temperatur zwischen dem Erstarrungspunkt und 760° C andauernd geglüht und dann abgeschreckt, so wird ein der Glühtemperatur entsprechendes Gleichgewicht zwischen γ- und β-Phase fixiert. Durch das Ausscheiden des β-Mangans wird die γ-Phase manganärmer und das Achsenverhältnis des γ-Gitters vergrössert sich demgemäss. Je niedriger die Glühtemperatur gewählt wird, desto mehr nähert sich das Achsenverhältnis der Zahl 1 (vgl. Tabelle 3, A). Mit Hilfe der Fig. 1 lässt sich aus den Gitterdimensionen der in den geglühten Proben vorhandenen γ-Phase ihr Mangangehalt finden und aus den so erhaltenen Konzentrationswerten (Tabelle 4, II. Teil) kann die Sättigungskurve *CD* der γ-Manganphase im Gleichgewichtsdiagramm (Fig. 3) konstruiert werden. Werden diese manganreichen Legierungen bei einer Temperatur unterhalb 760° C andauernd getempert und dann abgeschreckt, so scheidet sich so viel Mangan aus, dass die zurückbleibende Hochtemperaturphase kubisch kristallisiert (vgl. Tabelle 3, B und C).

Das beim Tempern ausgeschiedene Mangan besteht, wenn die Glühtemperatur höher als 742° C ist, aus β-Mangan, wenn die Tem-

peratur niedriger ist, aus α-Mangan. In den Photogrammen treten die Interferenzen des ausgeschiedenen Mangans ganz wenig gegen kleinere Abbeugungswinkel hin verschoben auf, d. h. der Gitterparameter überschreitet, in beiden Fällen mit einem geringfügigen Betrag den Wert der entsprechenden reinen Manganmodifikation. Diese kleine Gittervergrösserung ist wahrscheinlich auf den geringen Kohlenstoffgehalt zurückzuführen. Jedenfalls ist die Löslichkeit des Kupfers in α- und β-Mangan ganz unbeträchtlich. Im Gleichgewichtsdiagramm der Fig. 3 werden aber aus theoretischen Gründen ganz enge Homogenitätsgebiete der α- und der β-Manganphase angedeutet.

Wird die Linie *CD* (Fig. 3) bis zum reinen Mangan ausgezogen, so soll sie selbstverständlich den β-γ-Umwandlungspunkt treffen. Aus Fig. 3 ergibt sich die schon oben erwähnte Tatsache, dass dieser Punkt offenbar dem höchsten der von MARIE GAYLER gefundenen Haltepunkte, d. h. 1191° C, entspricht. Dass die β-γ-Umwandlung bei diesem und nicht bei dem nächst niedrigeren Haltepunkt, 1024° C, stattfindet, geht auch daraus hervor, dass in den Systemen Mangan-Eisen[1]), Mangan-Nickel[2]) und Mangan-Stickstoff[3]) ebenso wie im Kupfer-Mangansystem die Legierungen nur dann aus homogener γ-Manganphase bestehen, wenn sie von Temperaturen, die beträchtlich höher als 1024° C liegen, abgeschreckt werden. Es verdient auch bemerkt zu werden, dass der obere der beiden fraglichen Haltepunkte auf den Abkühlungskurven von GAYLER viel ausgeprägter als der untere ist.

Zusammen mit ÖHMAN habe ich auch eine Untersuchung über die Duktilität der Kupfer-Manganlegierungen ausgeführt[4]). Die aus homogener Kupfer- oder γ-Manganphase bestehenden Legierungen erwiesen sich als auch in kaltem Zustande leicht deformierbar; sie schienen aber mit steigendem Mangangehalt etwas an Härte zuzunehmen. Eine Legierung mit 92·7% Mangan war jedoch bei 980° C ganz weich. Da ferner Elektrolytmangan sich als ein duktiles Metall erwiesen hat, während β-Mangan bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur spröde wie Glas ist, schien eine Möglichkeit zu bestehen, dass der β-γ-Umwandlungspunkt sich auch durch eine Diskontinuität in der Variation der mechanischen Eigenschaften des Mangans mit der Temperatur zu erkennen geben würde. Eine Untersuchung über die

[1]) E. ÖHMAN, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 81. 1930. [2]) E. PERSSON und E. ÖHMAN, loc. cit. [3]) G. HÄGG, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 346. 1929. [4]) E. PERSSON und E. ÖHMAN, loc. cit.

Veränderung dieser Eigenschaften ergab folgendes: α-Mangan ist bei 600° C viel weniger spröde als bei Zimmertemperatur, und β-Mangan ist bei 900° C tatsächlich etwas schmiedbar, aber sehr hart. Bei 1160° C ist das Metall noch ziemlich widerstandsfähig gegen Druck und Schlag, bei 1200° C ist es aber ausserordentlich weich. Dadurch wird der Schluss nochmals bestätigt, dass der β-γ-Umwandlungspunkt bei 1191° C und nicht bei 1024° C liegt.

Diskussion des Zustandsdiagramms der Kupfer-Manganlegierungen.

Bei der Zusammenfassung der Ergebnisse in einem Zustandsdiagramm tritt wie in dem von Öhman neuerdings behandelten Falle des Eisen-Mangansystems die schwer zu entscheidende Frage auf, ob die flächenzentriert kubische und die flächenzentriert tetragonale Phase durch ein Zweiphasengebiet getrennt sind oder ob sie innerhalb eines zusammenhängenden Einphasengebiets auftreten. Wenn ein Zweiphasengebiet wirklich vorhanden ist, muss es allerdings sehr eng sein, denn es ist mir trotz grosser Bemühungen nicht gelungen ein Photogramm zu erhalten, das einem Gleichgewicht zwischen der kubischen und der tetragonalen Phase entspricht.

Wie Öhman nehme ich in dieser Frage den folgenden Standpunkt ein. Die Ergebnisse der Röntgenanalyse sowie der früher ausgeführten mikroskopischen Untersuchungen deuten freilich darauf hin, dass Kupfer und Mangan in einem Temperaturgebiet dicht unter der Soliduskurve eine ununterbrochene Mischkristallreihe bilden. Eine Erniedrigung der Symmetrie von kubisch auf tetragonal bedeutet aber in sich eine Diskontinuität und obwohl es schwer ist, ein Zweiphasengebiet experimentell nachzuweisen, dürfte es jedoch das richtigste sein bis auf weiteres mit der Möglichkeit zu rechnen, dass tatsächlich das Kupfer- und das γ-Mangangebiet durch eine Mischungslücke getrennt sind. Es wird diese Ansicht durch Einzeichnen eines Zweiphasengebiets mit gestrichelten Linien im Gleichgewichtsdiagramm der Fig. 3 zum Ausdruck gebracht.

Eine Legierung mit 73·8 und eine mit 84·0% Mangan, die während einiger Stunden bei 1000° C geglüht und dann abgeschreckt wurden, erwiesen sich bei mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchung als zweiphasig. Die Struktur der beiden Proben war die für halbgeschmolzene und dann abgeschreckte Legierungen charakteristische, woraus geschlossen werden konnte, dass sie durch die

Erhöhung ihrer Temperatur auf 1000° C in das Zweiphasengebiet zwischen der Liquidus- und der Soliduskurve gebracht worden waren. Die bei dieser Temperatur geschmolzenen Partien der Legierungen enthalten so wenig Mangan, dass sie bei der Erstarrung während des Abschreckens kubisch kristallisieren. In den Photogrammen der Legierungen treten deshalb gleichzeitig die kubische und die tetragonale Linienreihe auf. Der Parameter der kubischen Phase ergab sich zu 3·74 Å und die Elementardimensionen der tetragonalen Phase

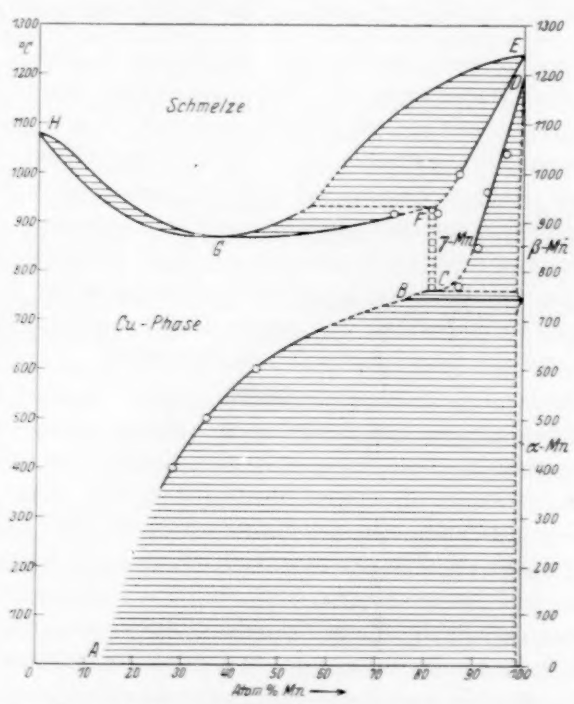


Fig. 3. Zustandsdiagramm der Kupfer-Mangan-Legierungen.

zu $a = 3{\cdot}75$ Å; $c = 3{\cdot}65$ Å; $\frac{c}{a} = 0{\cdot}974$. Wie aus den Fig. 1 und 2 entnommen werden kann, entsprechen die letzteren Gitterdimensionen einer Zusammensetzung der tetragonalen Phase von etwa 87 % Mangan. Betreffs der kubischen Phase kann man, wie aus Fig. 1 ersichtlich, aus dem Gitterparameter keinen Schluss auf den Mangangehalt ziehen. Dieser Konzentrationswert bestimmt einen Punkt auf der Linie *EF* des Gleichgewichtsdiagramms.

Dieselben Legierungen wurden auch während 20 Stunden bei 920° C geglüht. Die Probe mit 84·0% Mangan wurde dadurch vollständig homogenisiert; ihr Gitter erwies sich als tetragonal mit einem Achsenverhältnis sehr nahe an Eins. Die manganärmere Probe ergab Photogramme mit etwas verwischten Linien, d. h. die Homogenisierung war in diesem Falle nicht ganz vollkommen; es waren aber nur die Linien eines kubischen Gitters zu sehen. Die Soliduskurve (*FG* in Fig. 3) geht also bei 920° C durch einen Punkt, der etwa 74% Mangan entspricht.

Durch die Röntgenanalyse konnten, wie oben erwähnt, mehrere andere Punkte auf den Grenzlinien zwischen den Phasengebieten des Systems festgelegt werden. Sie sind sämtlich in der Fig. 3 eingezeichnet worden. Auf der Liquidus- und der Soliduskurve fallen indessen so wenige der gefundenen Punkte, dass diese Linien hauptsächlich dem Sahmenschen Zustandsdiagramm entnommen werden mussten. Die wenigen auf diese Linien fallenden röntgenanalytisch festgelegten Punkte stimmen aber sehr gut mit Sahmens Angaben überein, so dass es kein Grund ist, die Zuverlässigkeit derselben betreffs der Liquidus- und der Soliduslinie in Frage zu stellen. Es ist aber selbstverständlich die Änderung der von Sahmen angegebenen Schmelzpunktkurve vorgenommen worden, dass statt der von ihm bestimmten Schmelztemperatur des Mangans, 1214° C, die von Marie Gayler an reinerem Material sehr genau festgestellten Temperatur 1242° C eingeführt worden ist.

Die Änderungen der Gitterdimensionen mit der Zusammensetzung.

Aus der Tabelle 2 und aus dem Diagramm der Fig. 1, wo die Veränderung der Gitterdimensionen der abgeschreckten Legierungen mit dem Mangangehalt graphisch veranschaulicht wird, sieht man, dass der Parameter der kubischen Phase innerhalb des Gebiets etwa 50 bis 80% Mangan annähernd konstant bleibt. Daraus könnte man vielleicht schliessen, dass die Kupferphase schon bei etwa 50% Mangan gesättigt ist und dass also tatsächlich eine ziemlich breite Mischungslücke im Zustandsdiagramm des Kupfer-Mangansystems vorhanden sei. Wie aus dem obigen hervorgeht und wie die miskroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, ist ein derartiger Schluss aber ganz entschieden unberechtigt. Die abgeschreckten Legierungen sind innerhalb des fraglichen Intervalls sicher homogen. Dass der Gitterparameter der Kupferphase mit steigendem Mangangehalt nur bis

etwa 50% Mangan wächst und dann praktisch unverändert bleibt, ist offenbar eine Eigentümlichkeit dieser Phase. Das Normale ist, dass die Gitterdimensionen sich mit der Zusammensetzung einer festen Lösung gleichmässig vergrössern oder verkleinern; dass sie mit veränderter Zusammensetzung erst kräftig wachsen und dann innerhalb eines ausgebreiteten Intervalls fast unverändert bleiben, muss als sehr seltsam angesehen werden. Meines Wissens ist diese Erscheinung die einzige dieser Art, die bisher entdeckt worden ist.

Das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ der γ-Manganphase nähert sich, wie erwähnt, mit steigendem Kupfergehalt dem Wert 1, d. h. a und c rücken einander immer näher. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, scheinen sie sich auch tatsächlich demselben Wert wie der Parameter der kubischen Kupferphase zu nähern. Irgendeine sprunghafte Änderung der Gitterdimensionen bei dem Übergang von der kubischen zur tetragonalen Phase kann also nicht beobachtet werden.

Für die homogenen Proben wurde auch das durchschnittliche Volumen pro Atom berechnet; die so erhaltenen Werte sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Für die abgeschreckten Legierungen ergibt sich die Kurve der Fig. 4, die ganz kontinuierlich zu verlaufen scheint. Die Kurve ist aber kräftig gekrümmt; von einer Additivität der Volumwerte kann also nicht die Rede sein. Im Lichte der von

Tabelle 7. Variation des Volumens pro Atom mit der Zusammensetzung in der Kupfer- und der γ-Manganphase.

Atomproz. Mangan	Volumen pro Atom in Å^3
0	11·72
16·9	12·36
34·8	12·79
41·5	12·97
59	13·08
73·8	13·13
77	13·10
84·0	12·97
86·5	12·90
90·2	12·81
92·7	12·76
96·4	12·63
100 { γ-*Mn*, extrapoliert	12·58
100 { β-*Mn*	12·50
100 { α-*Mn*	12·13

Westgren und Almin[1]) gemachten Erfahrung, dass das Volumen pro Atom in den Legierungen in der Regel keine additive Grösse darstellt, kann dies Ergebnis jedoch nicht als überraschend angesehen werden. Auffallend und viel merkwürdiger ist es, dass die fraglichen Legierungen unter einer ganz beträchtlichen Expansion entstehen. Wie aus der Fig. 4 entnommen werden kann, beträgt diese Expansion für eine Legierung mit etwa 40 Atomproz. Mangan sogar 7·5 %[2]).

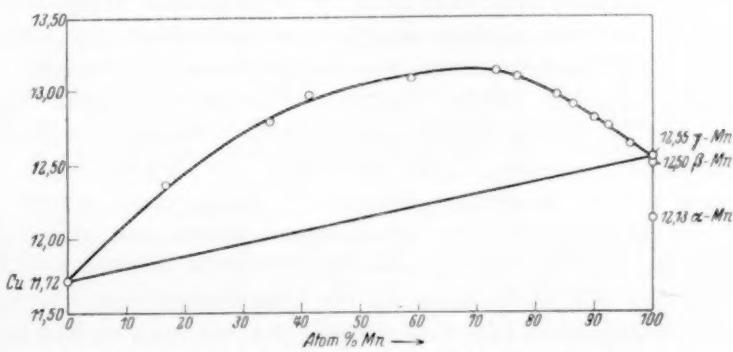


Fig. 4. Volumen pro Atom der Kupfer-Mangan-Legierungen.

Westgren und Almin fanden, dass sämtliche von ihnen untersuchten Legierungsphasen, die eine ziemlich grosse Anzahl ausmachen und verschiedener Art sind, sich unter Kontraktion bildeten. Die Kupfer-Manganlegierungen scheinen also nicht nur in der Veränderung der Gitterdimensionen innerhalb ihrer Mischkristallreihen sondern auch in ihren Volumeigenschaften eine Sonderstellung einzunehmen.

Zusammenfassung.

Eine Röntgenanalyse des Kupfer-Mangansystems hat folgendes ergeben.

Die bei hoher Temperatur stabile γ-Manganmodifikation kann, wenn sie mit einigen Prozent Kupfer legiert ist, durch Abschrecken auf gewöhnliche Temperatur herab fixiert werden. Mit steigendem Kupfergehalt nähert sich das Achsenverhältnis dieser flächenzentriert tetragonalen Phase dem Wert 1, und die Kantenlängen ihrer Elementarzelle scheinen, als sie zuletzt bei etwa 83 Atomproz. Mangan gleich

[1]) A. Westgren und A. Almin, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 14. 1929. [2]) Es mag die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, dass diese maximale Expansion etwa bei derjenigen Konzentration auftritt, wo die Schmelzpunktkurve ihr Minimum hat.

werden, in den Parameterwert der angrenzenden an Mangan gesättigten Kupferphase zu übergehen. Ein Zweiphasengebiet vermittelt möglicherweise diesen Übergang, wenn sich auch ein Gleichgewicht der beiden Phasen bisher nicht hat nachweisen lassen. Ob die beiden Kristallarten kontinuierlich oder diskontinuierlich ineinander übergehen, hat sich also nicht entscheiden lassen, sondern diese Frage muss bis auf weiteres offen gelassen werden.

Durch Untersuchung einer Reihe in verschiedener Weise wärmebehandelter Legierungsproben konnten die Grenzlinien der Phasengebiete im Zustandsdiagramm der Kupfer-Manganlegierungen fast vollständig festgelegt werden. Ausser den beiden erwähnten Phasen wurden nur die beiden Kristallarten α- und β-Mangan im Kupfer-Mangansystem gefunden. Eine Löslichkeit für Kupfer in α- und β-Mangan konnte röntgenographisch nicht nachgewiesen werden.

Der Gitterparameter der Kupferphase wächst mit steigendem Mangangehalt erst kräftig von 3·608 bis auf 3·74 Å bei etwa 50 Atomproz. Mangan und bleibt dann bis zur Phasengrenze der von hoher Temperatur abgeschreckten Legierungen, d. h. bis etwa 83 Atomproz. Mangan, fast unverändert.

Das Volumen pro Atom in den beiden einfach gebauten Phasen scheint sich über das ganze System kontinuierlich zu ändern. Die aus diesen Phasen bestehenden Legierungen bilden sich unter einer ganz beträchtlichen Expansion.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Westgren, der mich bei der Durchführung der Untersuchung mit wertvollen Ratschlägen unterstützt hat. Ebenso bin ich Herrn Bergingenieur E. Öhman, der zusammen mit mir die bei höheren Temperaturen stabilen Modifikationen des Mangans untersucht hat, für die Bereitwilligkeit, mit der er mir bei dieser Arbeit mit Rat und Tat beigestanden ist, zu grösstem Dank verpflichtet.

Stockholm, Institut f. allg. u. anorg. Chemie d. Universität,
Metallographisches Institut.
April 1930.

Das Stickstoffisotop der Masse 15.

Von

Gerhard Herzberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 30.)

Das neue von NAUDÉ durch den Isotopieeffekt in den *NO*-Banden gefundene Stickstoffisotop der Masse 15 wird durch Untersuchung der Banden der zweiten positiven Gruppe des Stickstoffs bestätigt. Die gemessenen Isotopieverschiebungen sind etwas kleiner als die theoretisch berechneten, was auf einen für die beiden Isotope verschiedenen Packungseffekt hindeutet. Das Intensitätsverhältnis ist etwa 1:800. Ein Stickstoffisotop N^{16} wurde in Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen nicht gefunden.

Vor kurzem hat NAUDÉ[1]) in *NO* schwache Banden gefunden, die er zum Teil den Molekülen $N^{14}O^{17}$ und $N^{14}O^{18}$, zum Teil aber auch einem Molekül $N^{15}O^{16}$ zuschreibt. Die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den theoretisch verlangten war so gut, dass an der Richtigkeit der Zuordnung wohl kaum ein Zweifel bestehen konnte. Trotzdem dürfte es von Interesse sein, dieses neue Stickstoffisotop durch seinen Isotopieeffekt auch noch in anderen Banden, insbesondere in Banden des Stickstoffs selbst, nachzuweisen.

Gelegentlich einiger spektroskopischer Untersuchungen, die in ganz anderer Richtung lagen, erhielt ich Spektrogramme der zweiten positiven Stickstoffgruppe, die die dem $N^{14}N^{15}$-Molekül zugehörigen Banden besonders deutlich zeigten. In Fig. 1 ist ein derartiges Spektrogramm wiedergegeben[2]). Es ist die Aufnahme einer elektrodenlosen

[1]) S. M. NAUDÉ, Physic. Rev. **34**, 1498. 1929.

[2]) Die beiden $N^{14}N^{15}$-Banden und die zugehörigen normalen Banden sind auf der Figur gekennzeichnet. Man erkennt nebenbei gleichzeitig sehr deutlich auf dieser Aufnahme in den Banden 2,1 und 2,0 ausser der Nullücke eine weitere Lücke im *R*-Zweig (in der Nähe der folgenden Kante). Infolge einer Störung fällt nämlich hier eine Linie aus, bzw. ist sehr schwach, wie schon LINDAU (Z. Physik **26**, 343. 1924) bei den Banden 2,4 und 2,5 festgestellt hat. Ferner ist in der 4,2-Bande ein sehr plötzlicher Intensitätsabfall im *R*-Zweig auffällig, der ebenfalls in der (nicht reproduzierten) 4,1-Bande vorhanden ist und mit dem Abbrechen des Bandensystems mit $v' = 4$ eng zusammenhängen dürfte. Zu einer genauen Feinstrukturanalyse reicht die benutzte Dispersion leider nicht aus. Daher konnte diese Erscheinung vorläufig nicht weiter verfolgt werden.

Ringentladung in reinem Stickstoff. Wie immer bei dieser Entladungsart ist die Schwärzung an den Rändern am stärksten, was für das gleichzeitige Messen der sehr intensiven $N^{14}N^{14}$- und der sehr schwachen $N^{14}N^{15}$-Banden besonders günstig ist; denn, wenn so lange belichtet wird, dass die $N^{14}N^{15}$-Banden am Rande herauskommen, sind die normalen Banden zwar am Rande so stark geschwärzt, dass sie dort nicht mehr ausgemessen werden können, in der Mitte aber schwach genug, dass dies noch möglich ist.

Bei den vorliegenden Aufnahmen handelt es sich um die beiden Sequenzen $\Delta v = +1$ und $\Delta v = +2$ der zweiten positiven Gruppe, und zwar entsprechen die Isotopenbanden offenbar jeweils der ersten Bande dieser Sequenzen, also den Banden 1,0 und 2,0. Wie bekannt, sind die Kanten dieser Banden dreifach (es handelt sich um einen $^3\Pi - {^3\Pi}$-



Fig. 1. Isotopieeffekt in den Banden der zweiten positiven Gruppe von Stickstoff.

Übergang), und wie man auf der Reproduktion vielleicht erkennt, gilt dasselbe auch von den Isotopenbanden. Dieser Umstand zeigt besonders deutlich die Richtigkeit der Zuordnung zu einem $N^{14}N^{15}$-Molekül und schliesst die Möglichkeit von Verunreinigungslinien aus. Dass bei den übrigen Banden keine Isotopenbanden zu beobachten sind, liegt in allen Fällen daran, dass diese durch die starken normalen Banden überlagert sind. Es wäre nur noch bei der 3,0-Bande möglich gewesen, die selbst jedoch sehr schwach ist. Durch längere Belichtung wurde jedoch die zugehörige Isotopenbande nicht erhalten, weil sich hier eine Bande unbekannten Ursprungs, die grössenordnungsmässig dieselbe Intensität wie die normale 3,0-Bande hat, überlagert[1]). Da die Aufnahmen mit einem grossen Hilgerschen Quarzspektrographen (Type E 1) gemacht wurden, der in diesem Gebiet eine beträchtliche Dispersion hat, schien es sich der Mühe zu verlohnen, diesen Isotopieeffekt des Stickstoffs genauer auszumessen.

[1]) Für die 0,0-Bande ist die Verschiebung so klein, dass sie ebenfalls nicht beobachtet werden kann, obwohl die Isotopenbande auf der langwelligen Seite der Kante liegt.

Als Verschiebung der Kanten gemessen wurde[1]) für die 1,0-Bande $\Delta\lambda\,(1,0) = 3{\cdot}39$ Å und für die 2,0-Bande $\Delta\lambda\,(2,0) = 5{\cdot}74$ Å bzw. $\Delta\nu\,(1,0) = 34{\cdot}6\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $\Delta\nu\,(2,0) = 64{\cdot}6\ \mathrm{cm}^{-1}$. Der Fehler übersteigt sicher nicht $\pm 0{\cdot}4\ \mathrm{cm}^{-1}$. Diese gemessenen Verschiebungen sind die Summe von Schwingungs- und Rotationseffekt. Der letztere ist in diesem Falle bei genauen Messungen nicht zu vernachlässigen, weil der Abstand der Nullinien von den Kanten ziemlich beträchtlich ist (15 bis 25 cm^{-1}).

Der theoretische Schwingungsisotopieeffekt ergibt sich bekanntlich aus der Formel

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = (\varrho - 1)\,(\omega_e' u' - \omega_e'' u'') - (\varrho^2 - 1)\,(\omega_e' x' u'^2 - \omega_e'' x'' u''^2), \quad (1)$$

wo der Index 2 sich auf $N^{14}N^{15}$, der Index 1 auf $N^{14}N^{14}$ bezieht, und $\varrho = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}}$, sowie $u = v + \frac{1}{2}$ (v ganzzahlig) gesetzt ist. Da $\omega_u = \omega_e - 2x\omega_e u$ und in jedenfalls genügender Annäherung $\varrho^2 - 1 = 2(\varrho - 1)$, lässt sich $\Delta\nu$ auch schreiben[2])

$$\Delta\nu = (\varrho - 1)\,(\omega_u' u' - \omega_u'' u''). \quad (2)$$

Die Schwierigkeit der theoretischen Berechnung im vorliegenden Falle liegt darin, dass die ω-Kurve des oberen Zustands nicht linear verläuft, sondern sehr stark gekrümmt ist und ausserdem nur vier Punkte für sie bekannt sind. Formel (1) lässt sich daher nicht ohne weiteres anwenden. Wir nehmen im folgenden an, dass die Formel (2) auch gilt, wenn ω_u' nicht linear mit u' geht, was ziemlich plausibel erscheint[3]).

Da eine Feinstrukturanalyse nicht für alle Werte von v' vorliegt, mussten die ω-Werte aus den Kantenabständen bestimmt werden. Da der Abstand Nullinie—Kante mit wachsendem v' zunimmt, erhält man etwas zu kleine Werte für ω_u' und daher einen ein wenig zu grossen Wert für $\Delta\nu$. Die je drei Kanten der Banden der Sequenzen

---

[1]) Es wurden alle drei Kanten jeder Bande gemessen und zwischen den Abständen entsprechender Kanten gemittelt. [2]) Dieselbe Umformung wurde auch schon von Patkowski und Curtis (Trans. Farad. Soc. **25**, 725. 1929) benutzt. [3]) Anmerkung bei der Korrektur: Herr Prof. Birge sandte mir freundlicher Weise das Manuskript einer noch nicht veröffentlichten Arbeit über den Schwingungsisotopieeffekt, in der er zeigt, dass die obige Formel wirklich exakt richtig ist bis auf die Vernachlässigung, die durch Gleichsetzen von $\varrho^2 - 1 = 2\,(\varrho - 1)$ und $(\varrho^3 - 1) = 3\,(\varrho - 1)$ gemacht ist. Dies macht aber in unserem Fall nur wenige hundertstel cm^{-1} aus, wie man leicht nachrechnet.

$\Delta v = +1$, $+2$ und $+3$ wurden so genau wie möglich ausgemessen[1]). Der Fehler dieser Messungen dürfte $\pm 0{\cdot}05$ Å nicht übersteigen. Die erhaltenen Werte für jeweils die langwelligsten Kanten in der Sequenz $\Delta v = +1$ stimmen innerhalb dieser Genauigkeit mit den Werten von

v'	v''	λ (Hermesdorf)	λ (Herzberg)	ν
0	0	3371·486	—	29651·99
1	0	3159·233	3159·18	31644·15
2	1	3135·900	3135·92	31879·56
3	2	3116·747	3116·75	32075·46
4	3	3104·124	3104·08	32205·89
2	0	—	2976·86	33582·67
3	1	—	2962·07	33750·34
4	2	—	2953·23	33851·37
3	0	—	2819·95	35451·21
4	1	—	2814·33	35522·00

Hermesdorf[2]) überein, wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht. Die neuen Messungen für die Banden 2,0 und 3,0 und die Messungen von Hermesdorf für die Banden 0,0 und 1,0 wurden zur Ableitung einer Formel für diese Banden benutzt. Es ergab sich unter Benutzung der Birgeschen Formel[3]) für den unteren Zustand

$$\nu = 29503{\cdot}71 + (2030{\cdot}14\,u' - 14{\cdot}57\,u'^2 - 2{\cdot}723\,u'^3) - (1732{\cdot}84\,u'' - 14{\cdot}44\,u''^2).$$

Daraus ergibt sich

$$\omega'_u = 2030{\cdot}14 - 29{\cdot}14\,u' - 8{\cdot}17\,u'^2;\quad \omega''_u = 1732{\cdot}84 - 28{\cdot}88\,u''.$$

Setzt man die sich daraus ergebenden Werte für $\omega'_{3/2}$, $\omega'_{5/2}$ und $\omega''_{1/2}$ in die obige Formel (2) ein, so erhält man als theoretische Verschiebung infolge Schwingungsisotopieeffekt $\Delta\nu_s\,(1{,}0) = 35{\cdot}8$ cm^{-1} und $\Delta\nu_s\,(2{,}0) = 66{\cdot}8$ cm^{-1}, wobei für ϱ der Wert 1·01710, der sich durch Annahme der Massen 14 und 15 ergibt, gesetzt wurde.

Wie schon gesagt wurde, setzt sich die Verschiebung der Kanten aus dem Schwingungs- und Rotationseffekt zusammen. Der letztere konnte ungefähr abgeschätzt werden aus dem Abstand Nullinie—Kante, der sich ungefähr messen liess. Bekanntlich ist dieser Rotationseffekt $\Delta\nu_r = (\varrho^2 - 1)\,\nu_m$, wo ν_m der Abstand Nullinie—Kante ist. Für die 1,0-

---

1) Es wurde so eingestellt, als ob die Kanten Linien wären, was, da die Kanten ziemlich linienförmig sind, recht genau möglich ist. 2) Siehe Kaiser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 5, S. 832. 3) International Critical Tables 5, 415. 1929.

Bande ergibt sich $\Delta \nu_r = 0{\cdot}6\ \mathrm{cm}^{-1}$, für die 2,0-Bande $\Delta \nu_r = 0{\cdot}8\ \mathrm{cm}^{-1}$. Durch Subtraktion dieser Werte von den obigen für den Schwingungsisotopieeffekt erhält man die theoretische Verschiebung der Kanten bei Annahme eines Massenverhältnisses 14:15 zu $\Delta \nu\ (1{,}0) = 35{\cdot}2\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $\Delta \nu\ (2{,}0) = 66{\cdot}0\ \mathrm{cm}^{-1}$. Wie man sieht, sind die theoretischen Verschiebungen merklich grösser als die experimentell gefundenen, und zwar liegt der Unterschied ausserhalb der Fehlergrenze der Messungen. Der Umstand, dass zur Ableitung der theoretischen Werte die Kanten- und nicht die Nullinienformel benutzt wurde, erklärt, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, nur ein Viertel dieser Differenz. Der restliche Unterschied kann seine Ursache einmal darin haben, dass die obige Formel (2) für so stark anharmonische Schwingungen, wie sie die des Stickstoffs im oberen Zustand der zweiten positiven Gruppe sind, nicht mehr gilt[1]) oder aber auch in einem Massendefekt bei der Anlagerung eines Protons und eines Elektrons an einen N^{14}-Kern. Ein merklich kleineres Massenverhältnis als 14:15 ergibt sich auch, wenn man die Daten nach dem Verfahren von GIBSON[2]) auswertet, und zwar erhält man für ϱ den Wert 1·0165, während sich nach dem obigen Verfahren $\varrho = 1{\cdot}0168$ ergibt. Der letztere Wert entspricht einem Unterschied der Packungseffekte von 0·013. Ich vermag nicht zu übersehen, wieviel von diesem Unterschied auf der Ungenauigkeit der theoretischen Formel für den Isotopieeffekt beruht. Jedenfalls erscheint es mir auf Grund des vorliegenden Materials sehr wahrscheinlich, dass der Massendefekt von N^{15} grösser ist als der von N^{14}. Zu einem ähnlichen Schluss sind vor kurzem MECKE und WURM[3]) für O^{18} relativ zu O^{16} auf Grund des Rotationsisotopieeffekts gekommen. Der von ihnen gefundene Unterschied ist von derselben Grössenordnung. Durch Untersuchungen des Schwingungsisotopieeffekts von N^{15} an Banden, die eine einfachere Formel haben als die zweite positive Gruppe, sollte es möglich sein, den Packungseffekt genauer zu ermitteln.

Aus Aufnahmen mit verschiedener Belichtungszeit ergibt sich das Intensitätsverhältnis der Banden von $N^{14}N^{15}$ zu denen von $N^{14}N^{14}$ zu ungefähr 1:400. Hieraus folgt die relative Häufigkeit der Atome

[1]) Vgl. jedoch Anmerkung 3 auf S. 45. [2]) G. E. GIBSON, Z. Physik **50**, 692. 1928. Anmerkung bei der Korrektur: BIRGE hat in der genannten Arbeit das GIBSONsche Verfahren genauer ausgearbeitet. Danach ergibt sich natürlich nach beiden Berechnungsarten derselbe Wert für ϱ. [3]) B. MECKE und K. WURM, Z. Physik **61**, 37. 1930.

zu ungefähr 1:800 [1]). N^{15} ist also relativ zu N^{14} etwas häufiger als O^{18} relativ zu O^{16} [2]) (1:1250). Der Umstand, dass im $N^{14}N^{15}$-Molekül im Gegensatz zum $N^{14}N^{14}$-Molekül kein Intensitätswechsel in den Banden besteht, braucht bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigt zu werden [3]), da die Intensitäten von Kanten gemessen wurden.

Naudé glaubt nach seiner Mitteilung auch Anzeichen für das Stickstoffisotop der Masse 16 zu haben. Auf meinen Aufnahmen sind solche Anzeichen nicht vorhanden. Es ist bemerkenswert, dass in dem von Beck gegebenen Schema der bisher bekannten Kerne [4]) ein Kern N^{15} sich sehr wohl einfügt, genau so wie die neuerdings gefundenen Kerne C^{13}, O^{17} und O^{18}; ein Kern N^{16} würde dagegen in dieses Schema gar nicht hineinpassen. Nach diesem Schema ist von den Elementen N, C und O höchstens noch ein Isotop C^{14} zu erwarten.

Diese Arbeit wurde im H. H. Wills Physical Laboratory der Universität Bristol ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Prof. A. M. Tyndall, möchte ich auch an dieser Stelle für sein freundliches Interesse und die bereitwillige Überlassung aller notwendigen Mittel herzlichst danken.

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: In einer kürzlich erschienenen Arbeit (Physic. Rev. **35**, 809. 1930) von W. D. Harkins und A. E. Schuh über die Entstehung von O^{17} bei Beschiessung von N^{14} mit α-Strahlen wird als Intensitätsverhältnis $N^{14}:N^{15}$ dieselbe Zahl wie oben angegeben, aber ohne jede nähere Begründung. [2]) H. D. Babcock, Physic. Rev. **34**, 540. 1929. [3]) Dies wurde zwar durch die vorliegenden Aufnahmen nicht nachgewiesen, ist aber nach all unseren theoretischen Kenntnissen und nach den experimentellen Ergebnissen an $O^{16}O^{18}$, $O^{16}O^{17}$ usw. ganz sicher so. [4]) G. Beck, Z. Physik **47**, 407. 1928.

Bristol, H. H. Wills Physical Laboratory.
April 1930.

Osmium als Dehydrierungskatalysator für Dekahydronaphthalin.

Von

A. A. Balandin.

(Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der I. Staatsuniversität in Moskau.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 5. 30.)

Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Dehydrierung von Dekalin in Gegenwart von metallischem Osmium in Abhängigkeit von der Temperatur, der Vorbehandlung mit Wasserstoff, vom Zusatz des Reaktionsprodukts Naphthalin und vom Druck untersucht. Eine reproduzierbare Reaktionshemmung wurde festgestellt. Die Erläuterung des reaktionskinetischen Mechanismus wird gegeben und die auf Grund dessen abgeleiteten Gleichungen mit dem Experiment in Übereinstimmung gefunden. Aus den ermittelten Konstanten werden numerische Werte der in der Theorie der heterogenen Katalyse auftretenden Grössen, wie Verhältnis der Reaktions- zur Verdampfungswahrscheinlichkeit, Aktivierungsenergie u. a. berechnet. — Es wird eine plötzliche Änderung der Katalysatoreigenschaften beschrieben; eine Erklärung dafür wird durch die Vorstellungen der Multipletthypothese versucht.

1. Einleitung.

Wie es unlängst von N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak gezeigt wurde[1]), eignet sich das Osmium als ausgezeichneter Hydrierungskatalysator für organische Verbindungen. In dieser Hinsicht ist die Wirkung des Osmiums seiner katalytischen Wirkung in der Ammoniaksynthese[2]) ähnlich. Die Katalyse der Gegenreaktion — der Dehydrierung der organischen Verbindungen bei höheren Temperaturen — ist mit Komplikationen verknüpft. Bei Anwendung von Osmium bei der Dehydrierung von einer Reihe sechsgliedriger Ringsysteme[3]) stellte sich der Umstand heraus, daß keine Reaktion stattfindet. Nur Dekahydronaphthalin konnte mit geringer Ausbeute zu Naphthalin dehydriert werden, aber auch da hörte die Reaktion bald auf. Nach dem Durchleiten von Wasserstoff bei höherer Temperatur konnte die Dehydrierung noch eine Zeitlang fortgesetzt werden. Dieses weist darauf hin, dass die Hemmung der Reaktion auf eine Vergiftung des Katalysators zurückzuführen ist. Die Wahr-

[1]) N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2865. 1929. [2]) Vgl. Mittasch, Z. Elektrochem. **35**, 920. 1929. [3]) N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak, Ber. Dtsch. chem. Ges. **1930** (im Druck).

scheinlichkeit solch einer Erklärung wird dadurch verstärkt, dass bei höherer Temperatur auch bei der Hydrierung von Naphthalin Vergiftungserscheinungen in Gegenwart von Osmium auftreten[1]).

Zur Aufklärung dieser Sachverhältnisse wurde die vorliegende Untersuchung der Kinetik der Dehydrierungskatalyse des Dekahydronaphthalins in Gegenwart von Osmium vorgenommen.

2. Experimentelles.

Es wurde dasselbe Durchströmungsverfahren, wie es in einer unserer früheren Abhandlungen mitgeteilt wurde[2]), verwendet. Das Dekahydronaphthalin (Deutsche Hydrierungswerke), mit Oleum (7% SO_3) bearbeitet, mit verdünnter Lauge und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und über metallischem Natrium destilliert, siedete bei 189° bis 190° C, $n_{20} = 1{\cdot}4762$ und bestand aus den cis- und trans-Formen. Der Osmiumkatalysator (25% auf Asbest) wurde in derselben Zubereitung wie in der Arbeit von Zelinsky und Turowa-Pollak in der Menge von 7 g genommen (Schichtlänge 30 cm). Die ganze Arbeit wurde mit demselben Katalysator ausgeführt, so dass er aus dem Rohr nicht herausgenommen und nicht in Berührung mit Luft gekommen war. Er wurde im Wasserstoffstrom bei 310° C 4 Stunden hindurch nachreduziert, bis sich kein OsO_4 mehr verflüchtigte und sich kein Wasser mehr bildete. Dann wurde er vor jedem Versuch jedesmal (falls es weiter nicht anders angegeben ist) bei der Temperatur des entsprechenden Versuchs mit 2·5 Liter Wasserstoff bearbeitet, welcher mit der Geschwindigkeit von 50 cm³/Min. durchströmte.

Nach einigen Vorversuchen, bei denen insgesamt 55 cm³ Dekalin bei 270° bis 305° C durchgeleitet wurden, und aus denen sich ergab, dass nach Bearbeitung mit einer hinreichenden Menge Wasserstoff die Reaktionsgeschwindigkeiten sich als reproduzierbar erwiesen, wurden die im folgenden beschriebenen Messungen durchgeführt.

Die Strömungsgeschwindigkeit war in allen Versuchen eine und dieselbe, es wurden 4 cm³ flüssigen Stoffs in 20 Minuten in das Rohr gleichmässig eingelassen[3]).

---

[1]) N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2865. 1929. [2]) Zelinsky und Balandin, Z. physikal. Ch. **126**, 267. 1927.
[3]) Vgl. die oben zitierte Arbeit, wo dieselbe Durchströmungsgeschwindigkeit verwendet wurde.

3. Abhängigkeit von der Zeit.

Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit und konstanter Temperatur nahm die entwickelte Menge Wasserstoff mit der Zeit sehr stark ab. In dieser Hinsicht stehen die Versuche mit Osmium im Gegensatz zu den Versuchen mit Platin, Palladium und Nickel, wo die Reaktionsgeschwindigkeit sich mit der Zeit nicht ändert. Das ist z. B. aus einem beliebigen Versuch der Tabelle 1 ersichtlich. In der ersten Spalte dieser Tabelle ist die Zeit vom Anfang des Versuchs in Minuten angegeben, in der zweiten Spalte die Gasvolumenablesung (N. T. P.) am Messzylinder, in der dritten Spalte die dem 5-Minuten-Intervall entsprechend entwickelte Wasserstoffmenge, welche ein Mass der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Zeitintervall darstellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit H erscheint mit der Zeit t durch eine Exponentialgleichung von der Form

$$H = H_0 e^{-at}$$

verknüpft, wo H_0 und a Konstanten bedeuten. In der vierten Spalte sind die aus den Versuchsergebnissen berechneten H_0-Werte angegeben mit einem bestimmten Werte der Konstanten a (als Zeit t ist augenscheinlich die Mitte der 5-Minuten-Intervalle einzusetzen, d. h. 2·5, 7·5 usw. Minuten). Die Konstanz der so erhaltenen H_0-Werte (mit nur kleinen Schwankungen) weist auf die Anwendbarkeit der Formel hin. Für das erste 5-Minuten-Intervall fallen diese H_0-Werte heraus, weil der im Rohr vor dem Versuch befindliche Wasserstoff erst durch Dekalindämpfe verdrängt werden musste.

Wie durch Überlegungen im Abschn. 7 gezeigt werden wird, hat die Formel eine einfache Bedeutung: sie gibt eine allmähliche Vergiftung wieder mit der Vergiftungskonstante a; H_0 bedeutet die Reaktionsgeschwindigkeit auf der totalen Katalysatoroberfläche, d. h. bevor die Vergiftung eingetreten ist[1]).

[1]) Nach einer Privatmitteilung von Herrn Prof. BODENSTEIN hat Herr NAGAI in seinem Institut analoge Beobachtungen bei der Hydrierung von Chinon am Palladiumblech gemacht, die im Rahmen von dessen Dissertation publiziert werden sollen. Es wurde nämlich folgende Abhängigkeit gefunden: $\frac{dx}{dt} = a e^{-kx}$, wo a die Anfangsgeschwindigkeit, x die umgesetzte Menge von Wasserstoff, t die Zeit und k eine empirisch zu ermittelnde Konstante bedeuten.

4. Abhängigkeit von der Temperatur. Aktivierungsenergie.

Da man durch Benutzung der oben angegebenen Formel den Vergiftungseffekt ausschliessen kann, so kann man aus den H_0-Werten, welche bei verschiedenen Temperaturen ermittelt sind, über die Geschwindigkeit der ungestörten Reaktion urteilen, und bei Anwendung der ARRHENIUSschen Gleichung die Aktivierungsenergie berechnen. Die zeitliche Änderung der Geschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen und die Ergebnisse der Anwendung der Formel sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Versuch Nr. 6[1]). Temp. 228° C. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0078$.

t	V cm³	H	H_0
0	8		
5	25	17	(18)
10	55	30	34
15	80	25	31
20	103	23	31
25	126	23	35
30	144	18	30
35	165	21	38
40	186	21	41
45	204	18	39
50	217	13	31
			Mittel 34

Versuch Nr. 7. Temp. 247° C. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0081$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	50	50	(52)
10	91	41	47
15	131	40	50
20	166	35	49
25	201	35	53
30	230	29	48
35	258	28	51
40	282	24	48
45	304	22	49
50	324	20	49
			Mittel 50·5

Versuch Nr. 8. Temp. 262° C. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0083$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	70	70	(73)
10	130	60	69
15	184	54	69
20	231	47	66
25	271	40	62
30	312	41	69
35	345	33	61
40	378	33	67
45	407	29	65
50	435	28	69
			Mittel 66

Versuch Nr. 10. Temp. 270° C. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0070$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	84	84	(87)
10	155	71	(80)
15	220	65	(80)
20	272	52	69
25	320	48	69
30	365	45	67
35	407	42	71
40	443	36	66
45	480	37	73
50	512	32	69
			Mittel 69

[1]) Die Versuchsnummern sind überall nach der Reihenfolge der Ausführung der Versuche angegeben.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Versuch Nr. 9. Temp. 277° C. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0059$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	98	98	(101)
10	181	83	(92)
15	252	71	(84)
20	320	68	(86)
25	376	56	76
30	429	53	77
35	479	50	78
40	526	47	78
45	569	43	77
50	610	41	78
			Mittel 77

Bei Anwendung der Arrheniusschen Gleichung

$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

auf diese Zahlen $\left(k = \frac{H_0 \cdot 100}{576}\right)$ berechnet sich die Aktivierungsenergie Q zu 10000 cal pro Mol. In der Tabelle 2 sind gefundene prozentuale Geschwindigkeiten (bei voller Dehydrierung müssten 576 cm³ H_2 in 5 Minuten entwickelt werden) neben den nach der Arrheniusschen Gleichung berechneten Geschwindigkeiten angegeben.

Tabelle 2. $k_0 = 4{\cdot}07 \cdot 10^4$; $Q = 10000$.

Temperatur in Grad	Prozent H_2 gef.	Prozent H_2 ber.
228	4·7	4·8
247	7·0	6·6
262	9·2	8·5
270	9·6	9·6
277	10·7	10·7

Es ist zu ersehen, dass die Arrheniussche Gleichung anwendbar ist. Beim Vergleich der Dehydrierungsaktivität des Osmiumkatalysators mit anderen Katalysatoren sehen wir, dass er dem Nickel am nächsten steht, für welches sich die Werte $k_0 = 3{\cdot}63 \cdot 10^4$ und $Q = 9990$ kcal/Mol ergeben haben[1]) und welches sich etwas schwächer als Osmium erwies. Auch gibt es im Falle des Osmiums Abweichungen

[1]) Zelinsky und Balandin, loc. cit., S. 279.

vom ARRHENIUSschen Gesetz bei Temperaturen höher als 280° C (vgl. Versuch Nr. 4 weiter unten), wie dieses auch bei anderen Katalysatoren gefunden worden war[1]).

5. Abhängigkeit von der Vorbehandlung mit Wasserstoff.

Es erschien von Interesse, die Geschwindigkeit der Reinigung der Oberfläche durch Wasserstoff von dem infolge der Katalyse gebildeten Giftstoffe näher zu untersuchen. Folgende Versuche wurden bei konstanter Temperatur von 270° C durchgeführt: Nachdem in einem Versuch die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa 32 cm³ H_2

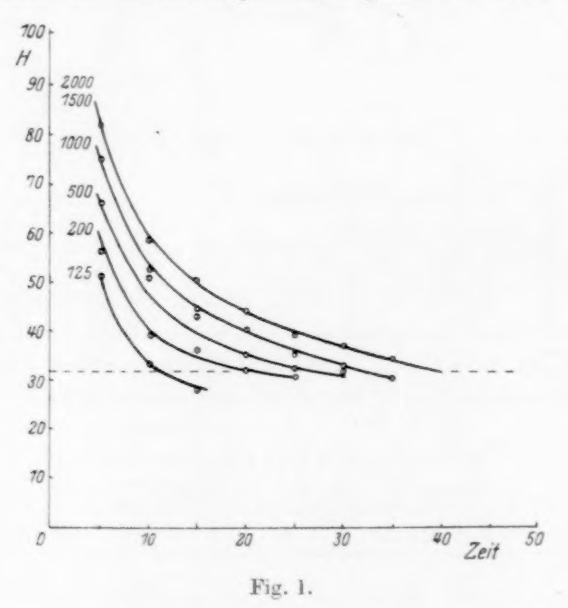


Fig. 1.

pro 5 Minuten gesunken war, d. h. die Katalysatoroberfläche immer bis zu einem und demselben Betrag von 50% der Gesamtoberfläche mit Giftstoff besetzt war, wurde ein Wasserstoffstrom mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 50 cm³/Min. eingesetzt, und zwar wurden in verschiedenen Versuchen verschiedene Mengen Wasserstoff durchgeleitet. Dann wurde der nächste Versuch begonnen.

Die Resultate sind aus der Fig. 1 zu ersehen.

Die Berechnung der Konstanten sind in Tabelle 3 wiedergegeben, welche in analoger Weise wie Tabelle 1 zusammengestellt ist.

[1]) ZELINSKY und BALANDIN, loc. cit., S. 274.

Tabelle 3.

Versuch Nr. 12. Vorbehandlung mit 125 cm³ H_2 [1]).

t	V cm³	H
0	301	
5	352	51
10	385	33
15	413	28

Versuch Nr. 11a. Vorbehandlung mit 200 cm³ H_2. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0068$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	56	56	(58)
10	95	39	44
15	131	36	44
20	163	32	42
25	194	31	44
			Mittel 44

Versuch Nr. 11. Vorbehandlung mit 500 cm³ H_2 [1]).

t	V cm³	H
0	0	
5	66	66
10	117	51
15	160	43
20	195	35
25	227	32
30	259	32

Versuch Nr. 13. Vorbehandlung mit 1000 cm³ H_2. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0085$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	75	75	(79)
10	127	52	60
15	171	44	56
20	211	40	56
25	247	35	54
30	279	32	55
35	309	30	57
			Mittel 56

Versuch Nr. 14. Vorbehandlung mit 1500 cm³ H_2. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0084$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	82	82	(86)
10	140	58	68
15	190	50	64
20	234	44	62
25	273	39	60
30	310	37	63
35	344	34	64
			Mittel 63

Versuch Nr. 15. Vorbehandlung mit 2000 cm³ H_2. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0084$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	82	82	(86)
10	140	58	68
15	190	50	64
20	234	44	62
25	273	39	60
30	310	37	63
35	344	34	64
			Mittel 63

Es ist zu ersehen, dass zu den in der Tabelle 3 ermittelten Werten noch ein Wert hinzuzufügen ist, nämlich 32 cm³ H_2 als Reaktionsgeschwindigkeit, welche man erhält, wenn man in diesen Bedingungen den Katalysator nicht mit Wasserstoff vorbehandelt.

[1]) Versuch Nr. 12 hat zu wenig Punkte geliefert, um eine eigentliche Rechnung nach der Formel durchführen zu können, weil nach dem Sinn dieser Versuchsserie der Versuch bei der Reaktionsgeschwindigkeit von etwa 32 cm³ abgebrochen werden musste. Versuch Nr. 11 gab etwas regellose Daten, deshalb ist die Berechnung nicht angegeben.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit H_0 wächst mit der Vorbehandlung mit zunehmenden Mengen Wasserstoff, um endlich einen Grenzwert zu erreichen. Es wird der Giftstoff von der Katalysatoroberfläche vom Wasserstoff allmählich verzehrt. Dieses besagt, dass, obwohl der Giftstoff eine lange Lebensdauer auf der Katalysatoroberfläche hat, welche viel grösser als die von Dekalin und anderen infolge der Reaktion sich bildenden Stoffe ist, dennoch das Durchführen von bereits 1·5 Liter Wasserstoff bei 270° C genügt, um die ganze Oberfläche von ihm zu reinigen und die Reaktionsgeschwindigkeit reproduzierbar zu machen (vgl. Versuch Nr. 14 und 15). Vielleicht handelt es sich hier um eine Hydrierung (vgl. Abschn. 7). Für die Arbeit war dieses von praktischer Bedeutung, weil diese Versuche den Beweis dafür lieferten, dass das in allen weiteren Fällen durchgeführte Vorbehandeln mit 2·5 Liter Wasserstoff zur vollständigen Reinigung der Oberfläche und Regenerierung der Katalysatoroberfläche mehr als ausreichend war.

6. Abhängigkeit vom Naphthalinzusatz.

Somit ist es zu ersehen, dass nicht das Reaktionsprodukt Wasserstoff die Katalyse hemmt, da die hemmende Substanz durch Wasserstoff verjagt werden kann. Um die Frage zu entscheiden, ob als Giftstoff sich das Reaktionsprodukt Naphthalin erweisen würde, wurden Versuche angestellt, in denen Naphthalin zum Dekalin im voraus zugesetzt wurde, in der Weise, dass mit derselben Strömungsgeschwindigkeit (4 cm³ in 20 Minuten) Dekalin-Naphthalingemische über den Katalysator geführt wurden und die entwickelte Wasserstoffmenge gemessen wurde. Die Temperatur war konstant (270° C). Die Ergebnisse sind auf Fig. 2 wiedergegeben, in welcher der grösseren Anschaulichkeit halber die Ordinaten im logarithmischen Massstab aufgetragen sind[1]; die nach der angegebenen Formel berechneten Konstanten sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

Wie diese Versuche zeigen, bleibt bei steigendem Naphthalingehalt (und bzw. sinkendem Dekalingehalt) die Anfangsreaktions-

[1] Die gemessenen Geschwindigkeiten beziehen sich nicht auf das Ende der 5-Minutenintervalle, sondern auf deren Mitte, weshalb aus den als Abszissen aufgetragenen Zeiten immer $\frac{5}{2} = 2·5$ Minuten abzuziehen sind. In Fig. 2 ist daher eine der Ordinatenachse parallele Gerade ausgezogen, welche der eigentlichen Zeit 0 entspricht.

geschwindigkeit H_0 praktisch konstant. Dieses Ergebnis kann unter den Bedingungen der benutzten Durchströmungsmethode nur die eine Deutung haben, nämlich, dass Naphthalin nur sehr wenig im Vergleich mit Dekalin von der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird und dass es gar nicht als ein Giftstoff für die Katalyse betrachtet werden kann.

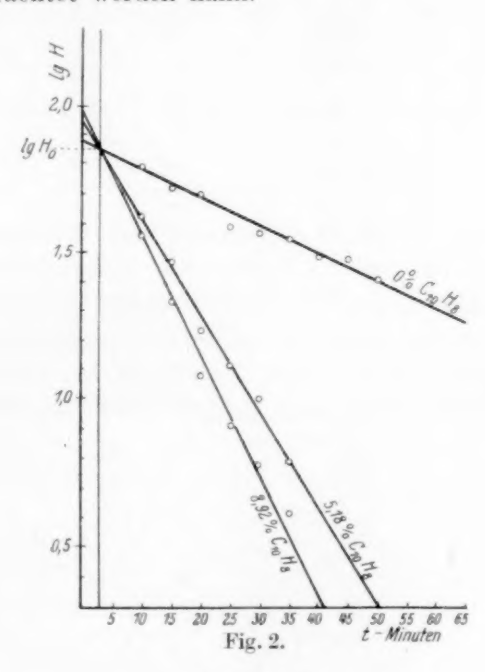


Fig. 2.

Tabelle 4.

Versuch Nr. 16. 0 Gewichtsproz. Naphthalin. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0095$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	86	86	(91)
10	146	60	71
15	198	52	68
20	247	49	72
25	285	38	62
30	322	37	67
35	357	35	71
40	387	30	68
45	417	30	76
50	442	25	71
			Mittel 70

Versuch Nr. 17. 5·18 Gewichtsproz. Naphthalin. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0328$.

t	V cm³	H	H_0
0	8		
5	83	75	(91)
10	122	39	69
15	151	29	74
20	168	10	64
25	181	13	71
30	191	10	80
35	197	6	70
			Mittel 71

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Versuch Nr. 18. 8·92 Gewichtsproz. Naphthalin. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0400$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	68	68	(86)
10	102	34	68
15	123	21	66
20	135	12	60
25	143	8	64
30	149	6	76
35	159	4	80
			Mittel 69

Versuch Nr. 19. 13·0 Gewichtsproz. Naphthalin[1]). $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0486$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	65	65	86
10	102	37	85
15	123	21	85
20	135	12	85
25	141	6	74
30	145	4	85
			Mittel 84

Die Konstanz der H_0-Werte unter diesen Versuchsbedingungen weist auch darauf hin, dass die Reaktion der Dehydrierung als nullter Ordnung in bezug auf Dekalin erscheint.

Die Werte der Konstante a steigen im Gegenteil mit steigendem Naphthalingehalt, d. h. je mehr Naphthalin im voraus zugegeben wird, desto schneller wird die Oberfläche vergiftet, obwohl ihre Anfangsgrösse durch Naphthalinanwesenheit selber nicht verkleinert wird. Dieses gibt einen Hinweis auf die Natur des Giftstoffs, welcher die Katalyse hemmt; er ist ein Produkt einer weitgehenden Einwirkung des Katalysators auf Naphthalin und dieses Produkt muss sehr adsorptionsfähig oder wenig flüchtig sein. Seine Analyse wurde von mir, zum Teil infolge seiner kleinen Menge, nicht gemacht. Dass solche Produkte im Gang der Katalyse von organischen Substanzen sich oft bilden, war bereits gezeigt[2]).

Es ist vielleicht kaum nötig zu bemerken, dass bei der Dehydrierung von Dekalin als Giftstoff keine Verunreinigung in der Ausgangssubstanz anzunehmen ist[3]), weil in diesem Falle nicht die Vergiftungsgeschwindigkeit mit steigendem Naphthalingehalt zunehmen könnte; sie müsste eher abnehmen, da die Menge des Dekalins kleiner wird, obwohl die Abnahme nur sehr klein sein könnte infolge der starken Adsorptionsfähigkeit des Giftstoffs.

---

[1]) Weiterer Naphthalinzusatz wurde nicht gemacht, weil das Naphthalin in Dekalin nur zu 17% bei 22° C löslich ist (vgl. Zelinsky und Balandin, loc. cit., S. 285). [2]) Zelinsky und Turowa-Pollak, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 156. 1926. [3]) Wie bei der Dehydrierung von iso-Butyl- und iso-Amylalkohol in der Untersuchung von Palmer und Constable (Pr. Roy. Soc. (A) **107**, 255. 1925).

Dass diese Verhältnisse — konstanter H_0-Wert und steigender a-Wert bei steigender Naphthalinkonzentration — auch bei anderen Temperaturen bestehen, ist aus den in der Tabelle 5 erörterten Versuchen, die bei 303° C ausgeführt wurden, zu ersehen.

Tabelle 5.

Versuch Nr. 4. 0 Gewichtsproz. Naphthalin. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0143$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	146	146	(159)
10	308	162	206
15	428	120	181
20	532	104	185
25	620	88	185
30	695	75	185
35	755	60	175
40	806	51	175
45	852	46	187
			Mittel 182

Versuch Nr. 5. 10 Gewichtsproz. Naphthalin. $a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0270$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	137	137	
10	251	114	182
15	333	82	179
20	391	58	177
25	437	46	187
30	473	36	199
35	497	24	188
			Mittel 183

7. Ableitung der reaktionskinetischen Gleichung.

Zur Erklärung der vorliegenden Versuche und Ableitung der reaktionskinetischen Gleichung wird als Grundannahme dienen, dass die Dehydrierungsreaktion an einem Molekül Dekalin stattfindet, das auf einem aktiven Zentrum adsorbiert sitzt. Die Menge des aus dem Rohr sich pro Zeiteinheit entwickelnden Wasserstoffs ist demnach:

$$H = 5 k_2 s_d, \tag{1}$$

wo s_d die mit monomolekularer Schicht Dekalin bedeckte Oberfläche bzw. die Anzahl der aktiven Zentren, von welchen jedes mit einem Molekül Dekalin besetzt ist, bedeutet, und wo k_2 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Dehydrierungsreaktion ist. Der stöchiometrische Faktor 5 stammt aus der Gleichung

$$C_{10}H_{18} = 5H_2 + C_{10}H_8.$$

Obwohl diese Reaktion gewiss durch Zwischenstufen geht, ist es für die weiteren Überlegungen gerechtfertigt, diese Zwischenstufen nicht in Betracht zu ziehen, weil die erste von ihnen sicherlich die langsamste ist.

Zweitens ist die Vergiftung durch ein Produkt der Katalyse des Naphthalins anzunehmen. Der Gleichung (1) analog sei geschrieben

$$\frac{dG}{dt} = k_1 s_n, \tag{2}$$

wo $\frac{dG}{dt}$ die Anzahl der in der Zeiteinheit sich bildenden Moleküle Giftstoff, s_n die mit Naphthalin besetzte Oberfläche und k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der Bildung des Giftstoffs bedeutet.

In dem Grenzfalle einer so starken Adsorption des Giftstoffs, dass seine Moleküle auf den katalytischen Zentren bleiben, deren katalytische Fähigkeit sie somit vernichten, ist die Vergrösserung der Zahl der von diesem Stoff besetzten Zentren gleich der Verminderung der Zahl von aktiven Zentren, die von ihm frei sind:

$$\frac{dG}{dt} = -\frac{ds}{dt}, \tag{3}$$

wo s die vom Giftstoff freie Oberfläche (bzw. Anzahl aktiver Zentren) ist.

Die Bestimmung der in den obigen Gleichungen auftretenden Grössen s_d, s_n und s kann nach der Theorie von LANGMUIR[1]) folgendermassen gemacht werden [Gleichungen (4) bis (6)]:

Es besteht nämlich:

$$s = s_d + s_n + s', \tag{4}$$

wo s' die Zahl solcher aktiven Zentren ist, von welchen ein adsorbiertes Molekül sich schon verflüchtigt hat, während noch kein neues Molekül aufgenommen ist. Da der Druck hoch ist, ist die Häufigkeit der Zusammenstösse sehr gross und deshalb ist s' im Vergleich mit s_d und s_n verschwindend klein. Vom Einfluss des Wasserstoffs sehen wir einstweilen ab.

Die Moleküle im Gas und auf der Oberfläche befinden sich im dynamischen Gleichgewicht, für welches wir nach LANGMUIR schreiben:

$$\frac{s_d}{\tau_d} + s_d k_2 = \beta_d p_d s' \tag{5}$$

$$\frac{s_n}{\tau_n} = \beta_n p_n s' + s_d k_2. \tag{6}$$

Gleichung (5) bezieht sich auf Dekalin; ihre rechte Seite gibt die Zunahme der mit Dekalin besetzten Zentren pro Zeiteinheit

[1]) J. LANGMUIR, Trans. Farad. Soc. **37**, 1. 1921. Man bekommt prinzipiell dieselben Gleichungen, wenn man anstatt der Adsorption räumlich frei bewegter Moleküle an einer Fläche die „Adlineation" betrachtet, d. h. die Adsorption von Molekülen, die nur an einer Fläche beweglich sind, an einer Linie (SCHWAB und PIETSCH, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 385. 1928).

wieder. Sie ist der Zahl der Zusammenstösse der Gasmoleküle mit der freien Oberfläche gleich und ist mit s', multipliziert mit dem Dekalindruck p_d, proportional.

Die linke Seite der Gleichung (5) gibt die Abnahme der mit Dekalin bedeckten Zentren wieder. In der Zeiteinheit werden $s_d k_2$ mit Dekalin besetzte Zentren in solche übergeführt, die mit Naphthalin besetzt sind, und $\frac{s_d}{\tau_d}$ Dekalinmoleküle gehen in die Gasphase infolge von Wärmebewegung über; τ_d ist die Lebensdauer des Dekalinmoleküls auf dem Zentrum und $\frac{1}{\tau_d}$ die Verdampfungshäufigkeit.

Die Gleichung (6) bezieht sich auf Naphthalin und hat die gleiche Deutung wie Gleichung (5) mit dem Unterschied, dass jetzt $k_2 s_d$ als Zuwachs der Anzahl der mit Naphthalin besetzten Zentren auf der rechten Seite der Gleichung erscheint. Die Indices n bzw. d zeigen, dass die betreffenden Grössen sich auf Naphthalin bzw. Dekalin beziehen.

Es sind jetzt die Gleichungen (1) bis (6) gemeinsam in bezug auf H zu lösen.

Trägt man $s_d k_2$ in der Gleichung (6) in die linke Seite ein, und dividiert Gleichung (6) durch (5), drückt dann s_n durch s_d aus und setzt s_n in Gleichung (4) ein, in welcher man jetzt s' wegen seiner Kleinheit vernachlässigt (vgl. oben), $s' = 0$, so bekommt man:

$$s_d = \frac{\tau_d \beta_d p_d}{\tau_d \beta_d p_d + [k_2 \tau_d \tau_n \beta_d p_d + \tau_n \beta_n p_n + k_2 \tau_d \tau_n \beta_n p_n]} s \qquad (7)$$

und in analoger Weise:

$$s_n = \frac{k_2 \tau_d \tau_n \beta_d p_d + \tau_n \beta_n p_n + k_2 \tau_d \tau_n \beta_n p_n}{\tau_d \beta_d p_d + [k_2 \tau_d \tau_n \beta_d p_d + \tau_n \beta_n p_n + k_2 \tau_d \tau_n \beta_n p_n]} s. \qquad (8)$$

Die Ausdrücke (7) und (8) vereinfachen sich in unserem Falle beträchtlich, weil aus den Versuchen folgt, dass Dekalin viel stärker als Naphthalin adsorbiert wird. Das erste Glied im Nenner von (7) und (8) bezieht sich auf Dekalin. Der Klammerausdruck bezieht sich auf Naphthalin, wie man sich leicht überzeugt, da er auch den Zähler des s_n-Wertes darstellt. Aus obigen Gründen kann der Klammerausdruck im Vergleich mit dem ersten Gliede des Nenners vernachlässigt werden. Dann ist

$$s_d = \frac{\tau_d \beta_d p_d}{\tau_d \beta_d p_d} s$$

oder

$$s_d = s \tag{10}$$

und

$$s_n = \frac{k_2 \tau_d \tau_n \beta_d p_d + \tau_n \beta_n p_n + k_2 \tau_d \tau_n \beta_n p_n}{\tau_d \beta_d p_d} s$$

oder

$$s_n = \left[k_2 \tau_n + \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right)\frac{p_n}{p_d}\right] s, \tag{11}$$

da die Molekulargewichte von Dekalin und Naphthalin wenig verschieden sind und daher

$$\beta_d \approx \beta_n.$$

In diesen Gleichungen wurde die Adsorption des Wasserstoffs nicht berücksichtigt. Sie ist aber so schwach, dass die sie wiedergebenden Glieder im Nenner neben den anderen verschwinden.

Nach der Auswertung der Grösse der mit Naphthalin bedeckten Oberfläche s kann man jetzt aus (11), (2) und (3) den Ausdruck für die Vergiftungsgeschwindigkeit finden:

$$-\frac{ds}{dt} = k_1 \left[k_2 \tau_n + \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right)\frac{p_n}{p_d}\right] s. \tag{12}$$

Da die vergiftende Wirkung sich mit der Zeit anhäuft, so muss man Gleichung (12) integrieren:

$$C - \ln s = k_1 \int \left[k_2 \tau_n + \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right)\frac{p_n}{p_d}\right] dt, \tag{13}$$

wo C eine Integrationskonstante bedeutet. Unter den Grössen, welche unter dem Integralzeichen stehen, sind k_2, τ_n und τ_d von der Zeit t unabhängig; die Drucke p_n und p_d verändern sich nicht mit der Zeit im vorderen Teile des Rohres, wo die Anfangsstrecke der Katalysatorschicht liegt, weil beim Durchleiten von reinem Dekalin der Dampfdruck des Naphthalins nahe gleich Null ist, da die Naphthalindämpfe weiter fortgejagt werden; beim Durchleiten von Dekalin-Naphthalingemischen ist offenbar aus denselben Gründen p_n gleich dem Partialdruck des in die Röhre eintretenden Naphthalins. Wenn man deshalb bei den weiteren Ausführungen die Gleichung (13) mit als konstant angenommenen p_n und p_d integriert, so ist die Ableitung streng genau für die Anfangsstrecke der Katalysatorschicht. Als erste Näherung kann man sie für das ganze Rohr benutzen, da die Umsetzung langsam geht und nicht mehr als insgesamt 10% ausmacht (vgl. Tabelle 2).

Mit Berücksichtigung, dass im Anfange eines Versuchs sich noch kein Giftstoff gebildet hat und so die volle Oberfläche s_0 katalytisch wirkt:

$$\left.\begin{array}{l} t = 0 \\ s = s_0 \end{array}\right\}$$

ergibt die Integration in der Gleichung (13)

$$s = s_0 e^{-k_1 \left[k_2 \tau_n + \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right) \frac{p_n}{p_d}\right] t.} \tag{14}$$

Dieses in (1) eingesetzt, ergibt endlich:

$$H = 5 k_2 s_0 e^{-\left[k_1 k_2 \tau_n + k_1 \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right) \frac{p_n}{p_d}\right] t} \tag{15}$$

für die Menge des pro Zeiteinheit entwickelten Wasserstoffs. Gleichung (15) stellt aber nichts anderes dar als die experimentell verifizierte Gleichung des Abschn. 3:

$$H = H_0 e^{-at}, \tag{16}$$

deren Konstanten erweisen sich somit zu:

$$H_0 = 5 k_2 s_0 \tag{17}$$

$$a = k_1 k_2 \tau_n + k_1 \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right) \frac{p_n}{p_d}. \tag{18}$$

Wie zu ersehen ist, bekommt man eine exponentielle Beziehung für Änderung der Dehydrierungsgeschwindigkeit mit der Zeit. Beim Durchleiten von reinem Dekalin ($p_n = 0$) erhält der Koeffizient a den Wert

$$a = k_1 k_2 \tau_n \tag{19}$$

und wächst mit der Zunahme des zugesetzten Naphthalins im durchströmenden Gas, während der Koeffizient H_0 sich unter denselben Bedingungen nicht ändert. Das entspricht der Erfahrung. Formel (15) verlangt auch eine Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck, was experimentell erfüllt ist (siehe Abschn. 9).

Entnimmt man der Tabelle 4 $a = 0{\cdot}0095$ als Wert für reines Dekalin ($p_n = 0$) und $a = 0{\cdot}0486$ für ein Dekalin-Naphthalingemisch von 13 % Naphthalingehalt $\left(\frac{p_n}{p_d} = \frac{13}{87} = 0{\cdot}15\right)$ — diese Daten sind als die voneinander am weitesten entfernten gewählt —, so bekommt man, indem man diese Werte in (18) und (19) einsetzt und durcheinander dividiert

$$\frac{k_1 k_2 \tau_n + \left(k_1 k_2 \tau_n + \frac{k_1 \tau_n}{\tau_d}\right) \cdot 0{\cdot}15}{k_1 k_2 \tau_n} = \frac{0{\cdot}0486}{0{\cdot}0095}$$

oder

$$1 + \left(1 + \frac{1}{k_2 \tau_d}\right) \cdot 0{\cdot}15 = 5{\cdot}11,$$

woraus man leicht findet:

$$k_2 = 0{\cdot}038 \cdot \frac{1}{\tau_d} \cdot$$

Dieses Resultat sagt aus, dass — im Falle der untersuchten endothermen Reaktion — von 100 auf den aktiven Zentren adsorbierten Molekülen Dekalin nur 4 sich in Naphthalin umwandeln, während die anderen 96 sich in die Gasphase ohne Veränderung verflüchtigen (bei 270°).

Will man auch die Lebensdauer des Giftstoffs auf der Oberfläche in Rechnung setzen, so ist anstatt Gleichung (2) und (3) die Gleichung (20) zu schreiben:

$$-\frac{ds}{dt} = k_1 s_n - \frac{s_0 - s}{\sigma}, \tag{20}$$

wo σ die Lebensdauer des Giftstoffs auf dem Zentrum bedeutet. Gleichung (20) sagt aus, dass die Verminderung der vom Giftstoff freien Oberfläche (die gleich der Vergrösserung der mit Giftstoff besetzten ist) aus einer Differenz zweier Grössen zusammengesetzt ist: der Geschwindigkeit der Giftstoffbildung auf den Zentren minus der Geschwindigkeit der Verdampfung, welch letztere proportional der mit Giftstoff besetzten Oberfläche $s_0 - s$ ist.

Löst man Gleichung (1), (20), (4), (5) und (6) mit Einführung der oben erörterten Vereinfachungen auf, so bekommt man endlich

$$H = 5\,k_2 s_0\, e^{-\left[k_1 k_2 \tau_n + k_1 \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right)\frac{p_n}{p_d} + \frac{1}{\sigma}\right] t} + \frac{5\,k_2 s_0}{\sigma\left[k_1 k_2 \tau_n + k_1\left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right)\frac{p_n}{p_d}\right] + 1}\left(1 - e^{-\left[k_1 k_2 \tau_n + k_1 \left(k_2 \tau_n + \frac{\tau_n}{\tau_d}\right)\frac{p_n}{p_d} + \frac{1}{\sigma}\right] t}\right). \tag{21}$$

Im Grenzfalle der im Vergleich mit anderen Grössen sehr grossen Lebensdauer des Giftstoffs auf dem aktiven Zentrum ($\sigma = \infty$) bleibt nur das erste Glied von (21), und Gleichung (21) geht in die oben abgeleitete experimentell bestätigte Gleichung (15) über. Es ist auffallend, dass in diesem Falle im Koeffizienten vor dem exponentiellen Ausdruck in (15) keine Adsorptionsgrössen eintreten und damit erweist sich die oben berechnete Aktivierungsenergie als „wahre" Aktivierungsenergie im Sinne HINSHELWOODS[1]).

[1]) Vgl. C. N. HINSHELWOOD, The Kinetics of Chemical Change etc. Oxford 1926.

Ist dagegen σ sehr klein, so wird die pro Zeiteinheit entwickelte Wasserstoffmenge konstant:

$$H = 5\,k_2 s_0. \tag{22}$$

Die oben angegebenen Formeln gestatten auch eine Entscheidung zwischen verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten der Reinigung der Katalysatoroberfläche durch Wasserstoffbehandlung (Versuch Nr. 12 bis 15) zu machen.

Wäre nämlich diese Reinigung eine Folge einer einfachen Verdampfung von Molekülen der Giftsubstanz von der Oberfläche, indem der Wasserstoffstrom nur die Rolle spielte, dass er die verdampften Moleküle aus dem Rohr verjagte, so könnte man mit Formel (20) rechnen, in der das erste Glied auf der rechten Seite gleich Null gesetzt werden müsste:

$$-\frac{ds}{dt} = -\frac{s_0 - s}{\sigma}. \tag{23}$$

Nach Integration unter der Berücksichtigung, dass beim Anfang der Wasserstoffdurchleitung ($t = 0$) nach den Versuchsbedingungen die Hälfte der Oberfläche frei blieb (vgl. Abschn. 5), $s = \frac{s_0}{2}$, ergibt sich

$$s = s_0\left(1 - \frac{e^{-\frac{t}{\sigma}}}{2}\right), \tag{24}$$

wo t die Dauer der Behandlung mit Wasserstoff bedeutet. Setzt man (24) in (1) unter Berücksichtigung von (10) ein, so ist:

$$H_0 = 5\,k_2 s_0\left(1 - \frac{e^{-\frac{t}{\sigma}}}{2}\right). \tag{25}$$

Es wurden die Daten der Versuche Nr. 12 bis 15 (Tabelle 3) mit $\sigma = 57$ Minuten und dem Grenzwert $5\,k_2 s_0 = 63$ berechnet. Die Berechnung ist befriedigend:

$t =$	0	4	20	30	50
H_0 ber. =	32	42	58	61	63
H_0 beob. =	32	44	56	63	63

Somit verläuft die Reinigung der Oberfläche durch Wasserstoff als Reaktion erster Ordnung. Aber wenn die wahre Verdampfungsgeschwindigkeit wirklich den Wert $\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{57}$ Min.$^{-1}$ hätte, so wäre dieser Wert beim Einsetzen in Gleichung (21) mit der Erfahrung nicht ver-

träglich, da Gleichung (21) für 270° C mit dem so gefundenen σ und a lautete:

$$H = 5 k_2 s_0 \left[\frac{1}{a\sigma} + \left(1 - \frac{1}{a\sigma}\right) e^{-at}\right] = H_0 [0\cdot7 + 0\cdot3 e^{-at}] \qquad (26)$$

und dieses würde besagen, dass $\frac{1}{\sigma}$ zu gross bzw. σ zu klein ist, und dass man daher das Glied $\frac{1}{a\sigma}$ nicht vernachlässigen kann, wie dies oben gemacht wurde. Gleichung (26) verlangt das Eintreten einer konstanten Dehydrierungsgeschwindigkeit bei genügend grosser Zeit des Versuchs ($t = \infty$, $H = 0\cdot7\, H_0$). Experimentell ist dieses aber keineswegs der Fall, da erstens die H-Werte, nach Formel (16) berechnet, am Ende eines jeden Versuchs keine Erhöhung zeigen, zweitens in einigen Versuchen (Nr. 17, 18 und 19) der H-Wert 0 bereits nahezu erreicht war und drittens, wie in der Einleitung erörtert, die Dehydrierung nach einer grossen Zeitdauer ausbleibt.

Aus diesen Gründen ist eine andere Erklärung der Reinigung des *Os*-Katalysators durch Wasserstoff zu bevorzugen. Die Konstante $\frac{1}{57}$ Min.$^{-1}$ kann keine Konstante der Verdampfungsgeschwindigkeit sein, sondern nur eine Konstante einer schneller verlaufenden chemischen Reaktion, und zwar der Hydrierung des Kondensationsprodukts; somit erweist sich Wasserstoff nicht als ein indifferentes Verdünnungsmittel, sondern als chemisch wirksam. Wenn der Giftstoff Dinaphthyl oder dergleichen wäre, so könnte dessen Hydrierung bis Naphthalin zur Reinigung der Oberfläche führen. Diese Erklärung wird auch durch Versuche von PEASE und PURDUM[1]) plausibel gemacht, da sie fanden, dass beim Hinzulassen von Benzoldämpfen zum Kupferkatalysator in einer Stickstoffatmosphäre sich Diphenyl bildete, in Gegenwart von Wasserstoff dagegen nicht. Da bei der Dehydrierung von Dekalin am Osmium nur wenig Wasserstoff gebildet wird (vgl. Tabelle 2), so ist dessen Konzentration nicht hinreichend, um zu einer Hydrierung des Giftstoffs zu führen.

8. Sprunghafte Änderung der Katalysatoreigenschaften.

Somit wären die Erscheinungen bei der Dehydrierungskatalyse des Dekahydronaphthalins in Gegenwart von Osmium auf Grund der in der Lehre über die heterogene Katalyse üblichen Vorstellungen

[1]) PEASE und PURDUM, J. Am. chem. Soc. 47, 1435. 1925.

beschrieben. Aber es zeigte sich aus weiteren Untersuchungen eine interessante und unerwartete Tatsache. Um diese klarer auszudrücken, vergleichen wir die Versuche, welche im ersten Teil dieser Arbeit unter ein und denselben Bedingungen durchgeführt wurden, untereinander, und zwar die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 270° C. Es liegen vier Versuche vor (Nr. 10, 14, 15 und 16, siehe Tabellen 1, 3 und 4). Die Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen sich als genügend reproduzierbar für die Bedingungen einer heterogenen Katalyse; die Schwankungen liegen in Grenzen von weniger als 10%.

Als ich aber dieselben Versuche nach der Versuchsserie Nr. 16 bis 19 wiederholte, da fand ich praktisch keine Vergiftung mehr [vgl. Gleichung (22)] und die entwickelten Wasserstoffmengen erwiesen sich grösser. Der Katalysator hatte sich nach längerem Arbeiten mit ihm sprunghaft verbessert. Dieses ist aus Tabelle 7 zu ersehen.

Tabelle 7.

Versuch Nr. 21[1]). Temp. 270° C. Präparat von Dekalin und andere. Versuchsbedingungen dieselben wie in Versuch Nr. 10, 14, 15, 16.

t	V cm³	H
0	8	—
5	104	96
10	210	106
15	312	102
20	410	98
25	505	95
30	606	101
35	704	91
		Mittel 100

Der Katalysator wurde nachher auf 10 Tage in einer Wasserstoffatmosphäre gelassen, um zu sehen, ob irgendwelche Veränderungen stattfinden würden und danach wurden dieselben Versuche wiederholt. Wie aus der Tabelle 7 zu ersehen ist, veränderte sich der Anfangswert H_0 nicht (Versuch Nr. 22), aber eine Vergiftung war im Laufe des Versuchs sicher festzustellen, obwohl sie viel geringer war als in früheren Versuchen.

[1]) Versuch Nr. 20 musste nach 10 Minuten abgebrochen werden (infolge einer eingetretenen Temperaturinkonstanz), deshalb ist die Messreihe zu kurz, dennoch dem Versuch Nr. 21 nahestehend: H in dem ersten 5-Minuten-Intervall = 94, im zweiten 5-Minuten-Intervall = 94.

Es wurden nachher ähnliche Versuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt unter genau denselben Versuchsbedingungen wie die Versuche Nr. 6 bis 10 (Tabelle 1).

Tabelle 8.

Versuch Nr. 22. Temp. 270° C.
$a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0030$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	79	79	(81)
10	178	99	104
15	276	98	107
20	362	86	97
25	448	86	101
30	528	80	97
35	614	86	108
40	691	77	100
45	769	78	105
50	844	75	105
		Mittel	103

Versuch Nr. 23. Temp. 240° C.
$a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0030$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	37	37	37
10	68	31	33
15	101	33	36
20	135	35	40
25	166	30	35
30	198	32	39
35	230	32	40
40	259	29	38
45	283	24	32
50	313	30	42
55	339	26	37
60	368	29	43
		Mittel	38

Versuch Nr. 24. Temp. 254° C.
$a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0030$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	73	73	(74)
10	134	61	(64)
15	183	49	55
20	231	48	54
25	281	50	58
30	327	46	56
35	369	42	52
40	414	44	57
45	453	41	55
50	496	42	59
55	534	38	55
60	573	39	58
		Mittel	56

Versuch Nr. 25. Temp. 270° C.
$a \cdot 0{\cdot}4343 = 0{\cdot}0043$.

t	V cm³	H	H_0
0	0		
5	93	93	(96)
10	178	85	91
15	257	79	90
20	327	70	83
25	388	61	76
30	452	64	84
35	513	61	84
40	571	58	84
45	624	53	81
50	679	55	88
55	731	48	81
60	781	50	89
		Mittel	85

Der Unterschied von den Versuchen Nr. 6 bis 10 (Tabelle 1) fällt in die Augen. Versuch Nr. 25 zeigte, dass der Katalysator im Laufe dieser Versuchsserie langsam irreversible Ermüdung oder Vergiftung um 15% erlitten hat. Nimmt man an, dass bei niedrigeren Temperaturen diese irreversible Vergiftung viel langsamer geht als bei 270° C, und dass man die Ergebnisse der Versuche Nr. 23 und 24

ohne weiteres nehmen darf, und nimmt als H_0-Wert bei 270° C das Mittel aus den H_0-Werten der Versuche Nr. 22 und 25, so kann man die Grösse der Aktivierungsenergie Q abschätzen. Es ergibt sich $Q = 16500$ cal/Mol und $K = 1{\cdot}43 \cdot 10^7$:

Tabelle 9.

Nummer des Versuchs	Temperatur in Grad C	Prozent H_2 gef.	Prozent H_2 ber.
23	240	1·32	1·31
24	254	1·95	2·01
$\frac{22+25}{2}$	270	3·21	3·21

Dieser Q-Wert erweist sich viel höher als der aus den Versuchen der Tabelle 2 gefundene Wert. Jetzt ist er nahezu ebenso gross wie der Palladiumwert für die Dehydrierung, nämlich 16250 für Piperidin und 15300 für Cyclohexan.

Was die Deutung der in dieser Arbeit beobachteten sprunghaften Änderung der katalytischen Fähigkeit des Osmiums betrifft, so ist sie keineswegs neben die wohlbekannte Tatsache von allmählicher Steigerung der Katalysatoraktivität (z. B. bei der Verbrennung von Ammoniak auf Platin usw.) zu stellen, weil es sich beim Osmium um einen deutlichen Sprung von zwei angenähert konstant bleibenden Aktivitäten handelt.

Vielmehr hat dieser Sprung eine Analogie in den Erscheinungen, welche die katalytische Zersetzung von Ammoniak an Quarz begleiten, wie es von HINSHELWOOD und BURK[1]) gefunden worden ist. Als diese Autoren die Versuche von BODENSTEIN und KRANENDIECK[2]) wiederholten, fanden sie, dass Wasserstoff eine störende Wirkung ausübte, was in der Untersuchung von BODENSTEIN und KRANENDIECK nicht der Fall gewesen war. In dieser Arbeit haben HINSHELWOOD und BURK für die Erklärung solch eines verschiedenen Verhaltens von chemisch gleichen Katalysatoren die Idee der „multiple adsorption“ ausgesprochen. Diese Idee wurde später von BURK erweitert[3]) und steht in engem Zusammenhange mit der von mir entwickelten Multipletthypothese[4]). Im Falle der Veränderung der

[1]) HINSHELWOOD und BURK, J. chem. Soc. London **127**, 1105. 1925. [2]) BODENSTEIN und KRANENDIECK, Z. physikal. Ch. **110**, 99. 1922. [3]) Siehe z. B. BURK, VIth Report of the Comm. of Contact Catalysis (J. physical Chem. **32**, 1601. 1928). [4]) BALANDIN, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 289. 1929. (B) **3**, 167. 1929.

Osmiumkatalyse hat man leider zu wenig experimentelle Anhaltspunkte, um eine genaue Angabe über den Mechanismus dieser Veränderung geben zu können. Nach der Multipletthypothese besteht ein katalytisch wirksames Zentrum (Multiplett) prinzipiell aus mehreren Atomen Katalysatorsubstanz. Ganz allgemein könnte man deshalb annehmen, dass die beobachtete Veränderung mit einer Umgruppierung oder Verschiebung der Metallatome im katalytischen Zentrum (Multiplett) verknüpft sei, durch welche die Bildung bzw. Adsorption des vergiftenden Stoffes abnimmt, und somit die Dehydrierungskatalyse des Dekalins begünstigt wäre.

9. Abhängigkeit vom Druck.

Zum Schluss sei noch über einige Versuche berichtet, welche die Druckabhängigkeit der von mir untersuchten Reaktion betreffen. Der ganze Apparat blieb derselbe (die Korkstopfen in den Verbindungsstellen wurden zur grösseren Sicherheit oberhalb des Kollodiums noch mit Siegellack druckdicht[1]) gemacht), nur der Gasrezipient wurde gewechselt. Er war so aufgebaut, dass die dort befindliche Gasmenge und folglich auch der ganze innere Raum des Apparats unter konstantem vermindertem Druck sich befand, welcher mittels eines mit dem Inneren verbundenen Manometers gemessen wurde. Versuch Nr. 28 ist unmittelbar nach den Versuchen der Tabelle 8 durchgeführt worden, so dass inzwischen der Katalysator nicht aus der im Rohr herrschenden Wasserstoffatmosphäre herausgenommen wor-

Tabelle 10. Temperatur 240° C; Durchleitungsgeschwindigkeit von Dekalin 4·0 cm³ (flüssig) in 20 Minuten.

Zeit in Minuten	Versuch Nr. 26. Druck 120 mm *Hg*	Versuch Nr. 23. Druck 742 mm *Hg*
	Reaktionsgeschwindigkeit cm³ H_2 (N. T. P.) in 5 Minuten	
5		
10	36	31
15	25	33
20	35	35
25	36	30
30	36	32
Mittel	33	32

[1]) Selbstverständlich wurde die Gasdichtigkeit in diesen sowie in allen anderen Versuchen vor und nach jedem Versuch geprüft.

den war. Somit kann der Versuch unmittelbar mit den letzten Versuchen verglichen werden, da die Versuchsbedingungen — vom Druck abgesehen — dieselben waren.

Wie zu ersehen ist, bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Messfehler dieselbe, obwohl der Druck im Versuch Nr. 23 um mehr als das Sechsfache gesteigert wurde als im Versuch Nr. 26. Dieses Ergebnis besagt, dass die Reaktion sich in der adsorbierten Schicht abspielt, und dass praktisch alle aktiven Zentren von den adsorbierten Stoffen bedeckt sind. Es wurden ausserdem noch einige andere Versuche mit anderen Katalysatormengen Osmium ausgeführt, die dieses Resultat bestätigten.

10. Zusammenfassung.

Die katalytische Dehydrierung von Dekahydronaphthalin in Gegenwart von Osmium ist eine Reaktion nullter Ordnung in bezug auf Dekahydronaphthalin. Die Reaktionsprodukte, Naphthalin und Wasserstoff, als solche üben unter den Versuchsbedingungen der Arbeit keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Infolge der Bildung von Produkten des weiteren katalytischen Zerfalls des Naphthalins wird der Katalysator allmählich vergiftet. Die katalytische Wirksamkeit kann durch Wasserstoffbehandlung wieder regeneriert werden. Die Berechnung der ausgeführten Messungen ergibt, dass bei 270° C die Dehydrierungsgeschwindigkeit etwa 4% von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Dekahydronaphthalins von der katalytisch aktiven Osmiumoberfläche beträgt; die Aktivierungsenergie der Dehydrierung ergibt sich zu $Q = 10000$ cal pro Mol; Osmium steht in dieser Hinsicht dem Nickel nahe, dessen $Q = 9990$ cal/Mol ist.

Es wurde nach langem Arbeiten mit dem Katalysator eine sprunghafte Veränderung (Erhöhung) seiner Aktivität beobachtet, die mit einer Verminderung der Vergiftung verknüpft ist. Die Aktivierungsenergie ist nunmehr grösser, und zwar etwa $Q = 16500$ cal/Mol. Sie ist von der gleichen Grösse wie die des Palladiums $Q = 16250$ bis 15200 cal/Mol. Es wird in der Arbeit versucht, diese sprunghafte Veränderung durch eine Umgruppierung der Metallatome in den katalytisch aktiven Zentren (Multipletts) zu erklären.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung erweitert, führen zu dem Schluss, dass das Ausbleiben der Dehydrierungskatalyse in Gegenwart von Osmium bei anderen sechsgliedrigen Ringsystemen durch eine

noch schnellere Bildung von hemmenden Substanzen als im Falle des Dekahydronaphthalins seine Erklärung findet.

Somit erweist sich Osmium, welches (wie Zelinsky und Turowa-Pollak gezeigt haben) sehr energisch die Hydrierung von organischen Molekülen bei niedrigen Temperaturen ausführt, als zu energisch bei höheren Temperaturen und gibt als Reaktionsprodukte solche Stoffe, welche die Dehydrierung hemmen.

Diese Untersuchung ist auf Anregung von Herrn Prof. Dr. N. D. Zelinsky ausgeführt. Der experimentelle Teil wurde im Laboratorium für Organische Chemie der I. Universität zu Moskau gemacht. Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer für seine Anregung und seine Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über den Platzwechselmechanismus in festen Körpern.

Die Diffusion von Gold in Silber[1]).

Von

W. Jost.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 5. 30.)

Es wird die Diffusionsgeschwindigkeit von Gold in Silber gemessen in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtdicke. Über ein Bereich von 700° C ist die Diffusionskonstante darstellbar durch eine einfache Exponentialfunktion. Von der Schichtdicke ist die Diffusionsgeschwindigkeit unabhängig, die Diffusion gehorcht also dem FICKschen Gesetz. Dieses Resultat wäre unvereinbar mit einem Mechanismus des Platzwechsels, bei dem Grenzflächen oder sonstige ausgezeichnete Stellen eine Rolle spielen. Man hat daher anzunehmen, dass der Platzwechsel im Gitter stattfindet.

Die Problemstellung.

Da eine theoretische Behandlung des Platzwechsels von Kristallbausteinen auf erhebliche Schwierigkeiten führt[2]), wurde der Versuch gemacht, einen Platzwechsel im Gitter ganz zu leugnen oder wenigstens als unwesentlich zu behandeln, und die Erscheinungen der Diffusion und der elektrolytischen Leitfähigkeit fester Körper auf andere Weise zu deuten. Es wurde nämlich angenommen[3]), dass für die fraglichen Erscheinungen ausgezeichnete Bausteine des Realkristalls, sogenannte „Lockerbausteine", die an Flächen, Ecken oder Kanten ungestörter Gitterbereiche anzunehmen seien, eine entscheidende Rolle spielten. Die Schwierigkeiten dieser Vorstellung habe ich vor kurzem aufgezeigt[4]).

Unabhängig von speziellen theoretischen Vorstellungen ist es von Interesse, Versuchsmaterial beizubringen, das eine eindeutige Entscheidung darüber zulässt, ob der Platzwechsel in festen Körpern ein Gittereffekt ist, oder ob er von Grenzflächen und dergleichen merklich beeinflusst wird.

---

[1]) Über die Versuche wurde vorgetragen in der Sitzung des Bezirksvereins Hannover des Vereins Deutscher Chemiker am 10. Dezember 1929. Siehe auch Z. angew. Ch. **43**, 95. 1930. [2]) Als Versuche einer theoretischen Behandlung sind zu erwähnen: J. FRENKEL, Z. Physik **35**, 652. 1926. W. BRAUNBEK, Z. Physik **44**, 684. 1927. [3]) Z. B. von A. SMEKAL. [4]) W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 88, 210. 1929. (B) **7**, 234. 1930.

Unter Benutzung der elektrolytischen Leitfähigkeit haben O. Blüh und Verfasser[1]) Versuche ausgeführt, aus denen folgt, dass bei α-AgJ die Grenzflächen keine Rolle spielen, dass die elektrolytische Leitfähigkeit ein Gittereffekt ist. Ihre Überlegungen bleiben auch noch bestehen, wenn man versucht, die „Lockerionen" mit Kantenionen oder dergleichen zu identifizieren[2]).

Zu einer allgemein anwendbaren Methode zur Klärung der obigen Frage führt uns eine etwas eingehendere Diskussion des Diffusionsvorgangs. Praktisch führt man Diffusionsmessungen nicht etwa so aus, dass man einen Diffusionsstrom beobachtet, der ja ebensogut von wenigen schnellen wie von vielen langsamen Teilchen aufrecht erhalten werden kann; sondern man verfolgt die Homogenisierung eines passenden Systems. Meist verfährt man so, dass sich über einer Schicht mit der diffundierenden Substanz (der Lösung, bei festen Körpern eines Mischkristalls) eine dreimal so hohe Schicht befindet, in die die Substanz hineindiffundieren soll (also des Lösungsmittels oder der reinen festen Substanz). Nach dem Versuch trennt man das System in vier gleich hohe Schichten und ermittelt aus den Konzentrationen in den einzelnen Schichten die Diffusionskonstante.

Die Integration der Diffusionsgleichung für diesen Fall hat Stefan[3]) durchgeführt; aus der mittleren Konzentration jeder einzelnen Schicht lässt sich die Diffusionskonstante D berechnen [in Fig. 1a ist die Konzentrationsverteilung in dem System zu Versuchsbeginn und nach Verlauf einer gewissen Zeit t eingezeichnet[4])]. Die Übereinstimmung der aus den einzelnen Schichten gewonnenen D-Werte zeigt, ob man eine Stefansche Konzentrationsverteilung hat, ob also die Diffusion dem Fickschen Gesetz gehorcht.

Nun übersieht man sofort, dass es für diesen Vorgang nicht mehr gleichgültig ist, ob man viele langsam oder wenige schnell diffundierende Teilchen hat.

---

[1]) O. Blüh und W. Jost, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 270. 1928. [2]) W. Jost, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 88. 1929. (B) **7**, 234. 1930. [3]) A. Stefan, Ber. Wien. Akad. **79**, 161. 1879. [4]) Streng genommen hätte man bei Diffusion in Mischkristallen mit systematischen Abweichungen von der Stefanschen Verteilung zu rechnen, da ja die Diffusionskonstante innerhalb des Systems nicht völlig konstant zu sein braucht; die Abweichungen können aber auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials nur sehr klein sein. Betreffs der Deutung scheinbar abweichender Beobachtungen von Tubandt und Reinhold (Z. physikal. Ch. (A) **140**, 291. 1929) siehe W. Jost (Z. physikal. Ch. (B) **6**, 88. 1929).

Denn wenn nur ein sehr geringer Bruchteil von ein für allemal ausgezeichneten Teilchen diffundiert, kann man niemals eine merkliche Homogenisierung erreichen. Die wenigen schnellen Teilchen werden bald gleichmässig über das ganze System verteilt sein, entziehen sich aber dem analytischen Nachweis.

Könnte man die Konzentrationsverteilung dieser wenigen Teilchen bestimmen (siehe auch Fig. 1b, 1c und 1d), so würde man daraus erstens eine Diffusionskonstante ermitteln, die viel kleiner ist, als es der mittleren Teilchenbeweglichkeit entspricht. Zweitens hätte man keine Stefansche Konzentrationsverteilung, die Diffusionskonstante würde stark ansteigen, wenn man die aus der zweiten, dritten und vierten Schicht erhaltenen Werte vergleicht.

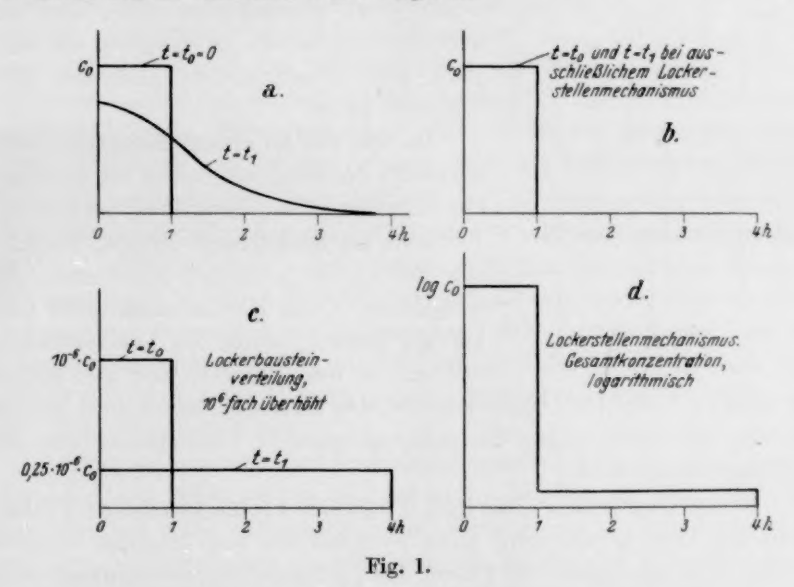


Fig. 1.

Um eine merkliche Homogenisierung mit Stefanscher Konzentrationsverteilung zu erreichen, muss man verlangen, das alle Teilchen beweglich sind, wobei es zunächst noch offen bleibt, ob alle Teilchen gleich schnell beweglich sein müssen.

Denkt man — lediglich zur Veranschaulichung — an folgendes Modell eines Realkristalls (siehe Fig. 2), wobei die Geraden die Lockerstellen, die Quadrate die ungestörten Gitterbereiche im Schnitt repräsentieren sollen, so wird man eine Stefansche Verteilung dann noch erhalten können, wenn der Konzentrationsausgleich über grosse Strecken praktisch nur auf Lockerstellen erfolgt, gleichzeitig aber

auch noch ein Ausgleich aus dem Innern der Blöcke an die Grenzflächen statthat. Bedingung ist nur, das der Austausch aus dem Innern an die Grenzflächen schnell erfolgt gegenüber dem Austausch über makroskopische Strecken.

In diesem Falle nämlich wird sich überall in einem Querschnitt senkrecht zur Diffusionsrichtung praktisch die gleiche Konzentration einstellen; an Stellen höherer Konzentration diffundieren die Teilchen aus dem Innern der Blöcke an die Grenzflächen, werden auf Grenzflächen ein bestimmtes Stück weiter transportiert, bis sie an einer Stelle geringerer Konzentration wieder in einen Block hineindiffundieren. Der makroskopische Effekt ist derselbe, als wenn man eine gleichmässige Diffusion aller Teilchen hätte.

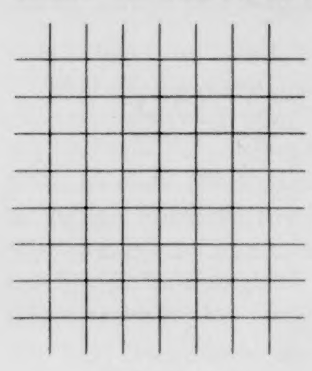


Fig. 2.

Da für die zu einem Konzentrationsausgleich notwendigen Zeiten die Quadrate der Strecken massgebend sind, über die der Konzentrationsausgleich erfolgt, so kann der Bedingung schnellen Konzentrationsausgleichs in die Blöcke auch dann noch genügt werden, wenn die Teilchenbeweglichkeit in den Blöcken sehr viel kleiner ist (das 10^{-8}- bis 10^{-12}fache) als an den Grenzflächen, sofern nur die Blöcke sehr klein gegen die makroskopischen Dimensionen des Diffusionssystems sind.

Damit ergibt sich aber nun sofort die Problemstellung: Verfolgt man die Homogenisierung eines Systems bei abnehmender Schichtdicke, so müsste man ein Fallen der Diffusionsgeschwindigkeit beobachten und gleichzeitig Abweichungen von der STEFANschen Verteilung. Bei Schichtdicken von der Grössenordnung der Blöcke würde man nur noch die Homogenisierungsgeschwindigkeit in den Blöcken messen, und die müsste 2 bis 6 Zehnerpotenzen kleiner sein, als es der mittleren Beweglichkeit, bezogen auf alle Teilchen, entspricht (siehe unten).

Da es experimentell sehr leicht möglich ist, Schichten der Dicke ungestörter Gitterbereiche herzustellen, deren Grössenordnung ja keineswegs unter 10^{-6} cm liegen kann, so muss man einen sehr grossen Effekt erwarten, sofern es gelingt, die Diffusion in Richtung der Schichtnormalen zu verfolgen.

Ehe ich auf die Versuchsmethode eingehe, muss ich noch kurz die Abschätzung der Grössenordnung der zu erwartenden Effekte nachholen.

Lässt sich die Temperaturabhängigkeit der mittleren Teilchenbeweglichkeit[1]) in einer festen Substanz (gemessen an der elektrolytischen Leitfähigkeit oder der Diffusion) durch eine einfache Exponentialfunktion darstellen:

$$u = A \cdot e^{-\frac{B}{RT}},$$

so wäre im Sinne SMEKALS nur eine Teilchenart in einer einzigen Bindungsart beweglich. Wir wollen für diese Betrachtungen annehmen, es wären dies „Lockerteilchen". Da nach SMEKAL der Temperaturkoeffizient der „Gitterteilchen"wanderung erheblich grösser ist als der für „Lockerteilchen" (im allgemeinen $B_{\text{Gitter}} \geqq \sim 2\,B_{\text{locker}}$), so muss sich ein Anteil der Gitterteilchen an der Wanderung in der Temperaturabhängigkeit bemerkbar machen[2]). Ist die mittlere Beweglichkeit eines „Gitterteilchens" das 10^{-8}fache derjenigen eines „Lockerteilchens", so ist der Gesamtanteil der Gitterteilchen an der mittleren beobachteten Beweglichkeit das 10^{-2}fache, also 1 %; denn die „Gitterteilchen" sollen nach SMEKAL etwa 10^6fach zahlreicher sein als die „Lockerteilchen". Kann man also aus hinreichend genauen Beobachtungen in einem Temperaturintervall schliessen, dass bei einer bestimmten Temperatur der Gesamtanteil der „Gitterteilchen" an der Gesamtbeweglichkeit kleiner als 10^{-2} ist, so muss die mittlere Beweglichkeit des einzelnen „Gitterteilchens" kleiner als das 10^{-8}fache der der „Lockerteilchen" sein.

Andererseits muss, wenn an makroskopischen Systemen Diffusionsversuche mit STEFANscher Konzentrationsverteilung vorliegen, die Beweglichkeit eines „Gitterteilchens" grösser sein als das 10^{-12}fache der der „Lockerteilchen", weil sonst die Bedingung schnellen Konzentrationsaustauschs in die Blöcke nicht mehr erfüllt ist[3]).

[1]) Ich rede hier kurz von Beweglichkeit oder besser mittlerer Beweglichkeit, um die Erscheinungen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Diffusion zusammenzufassen, ohne damit etwas über den Mechanismus aussagen zu wollen. Es bleibt hier durchaus offen, ob die beobachtete Temperaturabhängigkeit etwa dadurch zustande kommt, dass die wahre Beweglichkeit des Einzelteilchens konstant ist und mit der Temperatur sich nur die Zahl der beweglichen Teilchen ändert.
[2]) Tatsächlich wurde zunächst umgekehrt aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit auf einen Anteil von „Gitterteilchen" an der Wanderung geschlossen. [3]) W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 88. 1929. (B) **7**, 234. 1930. Bei α-AgJ lässt sich auf Grund dieser Überlegungen bereits aus den Beobachtungen bei der Diffusion in makroskopischen Schichten ein Lockerstellenmechanismus ausschliessen.

Unter den obigen Voraussetzungen kann man also die Beweglichkeit eines Gitterteilchens in den Grenzen 10^{-8} bis 10^{-12} derjenigen der „Lockerteilchen" einschliessen.

Bei dem System *Au—Ag*, das ich für meine Untersuchung gewählt habe, lässt sich über das von BRAUNE[1]) gemessene Temperaturintervall von 1040° bis 1189° abs. die Diffusion gut durch eine einfache Exponentialformel darstellen, nämlich

$$D = 9{\cdot}6 \cdot e^{-\frac{13370}{T}}\,{}^{2)}$$

(siehe auch Tabelle 2 und Fig. 3).

Um die Genauigkeit sicher nicht zu überschätzen, wollen wir annehmen, bei der niedersten Temperatur von 1040° abs. hätte ein Gitterwanderungsanteil von 20% eben noch übersehen werden können; dann betrüge bei dieser Temperatur die „Gitterteilchen"beweglichkeit das $2 \cdot 10^{-7}$fache der der „Lockerteilchen". Die Beweglichkeit der Gitterteilchen müsste mit der Temperatur etwa variieren wie

$$e^{-\frac{2\,B_{\text{locker}}}{R\,T}},$$

die Beweglichkeit der Gitterteilchen, gemessen an der der Lockerteilchen, änderte sich mit der Temperatur also näherungsweise wie

$$e^{-\frac{B_{\text{locker}}}{R\,T}}.$$

Also würde bei 218° C, der niedrigsten Temperatur, bis zu der sich meine im folgenden zu behandelnden Versuche erstrecken, die mittlere Beweglichkeit eines Gitterteilchens nur noch etwa das 10^{-13}-fache derjenigen eines Lockerteilchens betragen. Das müsste sogar schon in einer Verzögerung der Homogenisierung makroskopischer Schichten der Dicke $\sim$ 1 cm zum Ausdruck kommen, was aber experimentell nicht direkt beobachtbar wäre, da zu solchen Versuchen eine Versuchsdauer von etwa 10^8 Jahren notwendig wäre.

Die mittlere Gesamtbeweglichkeit der Gitterteilchen betrüge das 10^{-7}fache der der Lockerteilchen. Um sieben Zehnerpotenzen müsste also die Homogenisierungsgeschwindigkeit dünnster Schichten bei 218° C langsamer sein gegenüber der für makroskopische Schichten berechneten. Die zu erwartenden Effekte sind also extrem gross.

---

[1]) H. BRAUNE, Z. physikal. Ch. **110**, 147. 1924. [2]) Der Zahlenwert des Faktors vor der *e*-Potenz ist von der Grössenordnung, wie sie nach SMEKAL bei Lockerteilchenwanderung vorliegt.

Die Versuche.

Zur weiteren Prüfung habe ich Versuche an dem System $Ag-Au$ ausgeführt. Hierfür wurde folgende einfache Methode benutzt: Gold-Silberlegierungen werden von $(NH_4)_2S$ nur bis zu einem bestimmten Mindestgehalt von Au geschwärzt. Diese Eigenschaft hatten bereits FRAENKEL und HOUBEN[1]) bei der Messung der Diffusion im festen Zustand benutzt, indem sie auf einer Schlifffläche die Verschiebung der Grenze, bis zu der Schwärzung mit Schwefelammon auftrat, verfolgten. Ich wandte diese Methode folgendermassen an: Eine Goldfolie von etwa 0·3 mm Dicke wurde elektrolytisch versilbert (wobei die Dicke der Silberschicht aus Stromdurchgang und aus Gewichtszunahme bekannt war) und dann auf die Versuchstemperatur gebracht. War die Diffusion so weit fortgeschritten, dass der Goldgehalt in der Oberfläche $\sim$ 6 Molproz. betrug[2]), so trat bei Einwirkung von $(NH_4)_2S$ innerhalb 5 Minuten keine merkliche Schwärzung ein. Während der Erhitzung wurden von Zeit zu Zeit Proben der Folie abgeschnitten und mit Schwefelammon behandelt; so liess sich der Endpunkt hinreichend genau bestimmen.

Was die Genauigkeit der Methode anbelangt, so ist zunächst zu bemerken, dass die Unsicherheit im Wert für die Resistenzgrenze, die bei einem Gehalt von 6 Molproz. Au angenommen wurde, nur einen systematischen Fehler verursacht, von dem alle Versuche in gleicher Weise betroffen werden, und der daher für die vorliegende Arbeit ohne Belang ist. Dass er zudem nur klein sein kann, ersieht man aus dem Vergleich mit den Messungen BRAUNES[3]) (siehe Fig. 3), die sehr genau sind.

Dagegen ist der Endpunkt des Einzelversuchs natürlich nicht absolut scharf, auch war er nicht bei allen Versuchen gleich deutlich. Dadurch sind zufällige Fehler bedingt, die im ungünstigen Falle 50% erreichen können. Meistens liess sich der Endpunkt jedoch viel genauer bestimmen. Ein Fehler von 50% ist aber klein zu nennen in Anbetracht der Tatsache, dass die Diffusionskonstante in dem gesamten, von BRAUNES und des Verfassers Messungen erfassten Temperaturgebiet um fast 8 Zehnerpotenzen variiert, und dass der ge-

---

[1]) W. FRAENKEL und H. HOUBEN, Z. anorg. Ch. **116**, 1. 1921. [2]) Das ist der Wert der Resistenzgrenze für Ätzung mit Schwefelammon, den FRAENKEL und HOUBEN angeben und den ich durch Kontrollversuche bestätigte. Es wurden dieselben Kautelen beobachtet wie von FRAENKEL und HOUBEN. [3]) H. BRAUNE, Z. physikal. Ch. **110**, 147. 1924.

suchte Effekt einer Abweichung um 7 Zehnerpotenzen entspricht. Die Ablösearbeit lässt sich natürlich auch recht genau bestimmen, da in sie nur der Fehler des Logarithmus eingeht.

Die Grundlagen der Berechnung sind bereits bei STEFAN[1]) enthalten; für unsere Verhältnisse erhält man als Endresultat die einfache Formel

$$D = \frac{d^2}{7{\cdot}08\,t},$$

wo d die Dicke der Silberschicht, t die Versuchsdauer bedeutet[2]).

Die Versuchstemperaturen 218°, 351° und 444° C wurden durch siedendes Naphthalin, Anthracen und durch siedenden Schwefel erhalten; auf höhere Temperaturen wurden die Folien in einem elektrischen Ofen erhitzt.

Die Resultate.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 sowie in Fig. 3 dargestellt. Gleichzeitig sind die von BRAUNE (loc. cit.) an $Au-Ag$ ge-

Tabelle 1.

Nr.	T	D (cm²/Tag⁻¹)	D_{ber}	Schichtdicke in Zentimeter
4	874	$9{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$		$3{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$
5	878	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$		$1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$
6	867	$9{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$
7	858	$8{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$		$3{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$
8	861	$9{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$		$3{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$
9	861	$9{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$		$1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$
10	717	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$	$7{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
11	717	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$		$1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$
12	717	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$		$1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
22	717	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$		$9{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$
24	717	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$		$7{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
3	729	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$		$4{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$
13	624	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$
18	624	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-9}$		$1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$
23	624	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$		$7{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
14	491	$5{\cdot}7 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$
15	491	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-12}$		$1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$
19	491	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-12}$		$1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$
20	491	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$		$1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$

$$\log D_{\text{ber}} = 0{\cdot}98 - \frac{5820}{T}.$$

[1]) A. STEFAN, Ber. Wien. Akad. **79**, 161. 1879. [2]) Innerhalb der Grenzen, in denen wir die Dicke der Silberschicht variierten, darf die Goldschicht als unendlich dick behandelt werden; deshalb kommt ihre Dicke in der Endformel nicht vor.

messenen Werte in Tabelle 2 und in Fig. 3 angegeben. Diese Versuche sind an Schichten der Grössenordnung 1 cm ausgeführt. Eine Variation der Schichtdicke um viele Zehnerpotenzen bei konstanter Temperatur liess sich naturgemäss nicht durchführen, da die Versuchsdauer dem Quadrat der Schichtdicke proportional ist. Es wurde deshalb bei konstanter Temperatur die Schichtdicke um etwa eine Zehnerpotenz variiert, und dann die Diffusionsgeschwindigkeit in der dünneren Schicht bei entsprechend niederer Temperatur mit der in einer wiederum etwa um das 10fache dünneren Schicht verglichen usw. So gelang es, bis zu einer Schichtdicke von etwa 10^{-6} cm bei 218° C herunterzukommen.

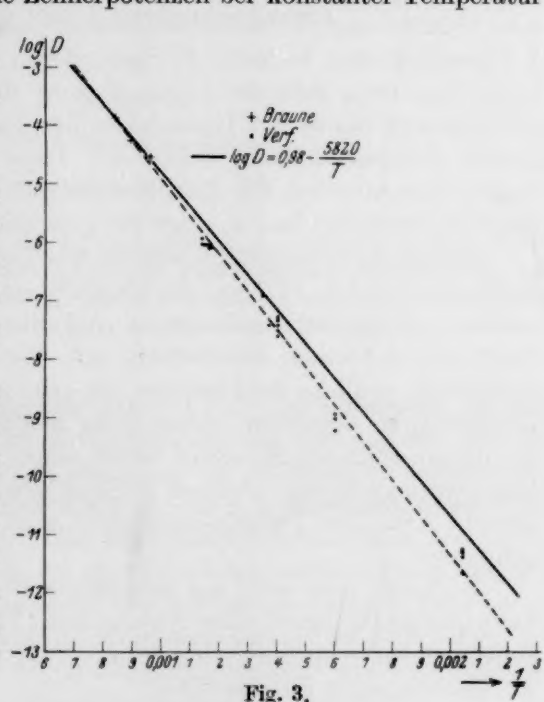


Fig. 3.

Tabelle 2. Messungen von BRAUNE[1]).

T	D (cm²/Tag⁻¹)	D_{ber}	
1189	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	(Mittelwerte aus
1120	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	mehreren
1040	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	Einzelversuchen)

$$\log D_{ber} = 0{\cdot}98 - \frac{5820}{T}.$$

Die an den dicksten Schichten bei etwa 600° C gemessenen D-Werte schliessen sich sehr gut an die von BRAUNE gemessenen Werte an. Auch nach tieferen Temperaturen hin stimmen die gemessenen Werte sehr befriedigend mit den aus BRAUNEs Messungen

[1]) Die Zahlen sind in der Arbeit von BRAUNE versehentlich vierfach zu hoch angegeben.

extrapolierten Zahlen überein, insbesondere ist kein die Fehlergrenzen überschreitender Gang mit der Schichtdicke vorhanden. Dadurch ist eindeutig der oben diskutierte Mechanismus ausgeschlossen, der ein Abfallen der Diffusionskonstanten mit der Schichtdicke um 7 Zehnerpotenzen fordert. Die gefundenen Werte liegen alle etwas unter den nach BRAUNE extrapolierten; die Abweichung ist aber nicht grösser als es der Genauigkeit der Extrapolation über ein so grosses Temperaturgebiet entspricht. Dass sich die gesamten Messungen einschliesslich der BRAUNEschen gut durch eine Exponentialfunktion darstellen lassen, zeigt die gestrichelte Gerade in Fig. 3.

Es sind noch ausgeführt worden drei Versuche mit einer Schichtdicke von nur $3 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$ cm, die ebenfalls eine sehr schnelle Diffusion zeigten. Quantitativ auswertbar sind diese Versuche aber nicht. Denn zur sichtbaren Schwärzung mit Schwefelammon gehört eine bestimmte, endliche Schichtdicke des gebildeten Schwefelsilbers; der Zeitpunkt, an dem keine Schwärzung mehr zu beobachten ist, tritt bei diesen dünnsten Schichten daher schon früher ein, als die Goldkonzentration in der obersten Schicht den Betrag von 6 Molproz. erreicht hat. Die Diffusionskonstante wird also scheinbar zu gross gefunden.

Übrigens liess sich bei Schichtdicken $\leqq 10^{-4}$ cm die Diffusion halb quantitativ auch ohne Ätzung mit $(NH_4)_2S$ beobachten an der zunehmenden Goldgelbfärbung der ursprünglich reinweissen, höchstens durchscheinenden Silberschicht.

Aus den Messungen folgt also, dass bei der Diffusion von Gold in Silber im festen Zustand die Homogenisierungsgeschwindigkeit von der Schichtdicke unabhängig ist. Nach den SMEKALschen Vorstellungen hätte in der dünnsten, von mir untersuchten Schicht die Homogenisierungsgeschwindigkeit um 7 Zehnerpotenzen kleiner gefunden werden müssen als ich sie fand. Die Versuche können nur so gedeutet werden, dass alle Teilchen gleichwertig sind, dass der Platzwechsel also ein Gittereffekt ist.

Die Resultate stimmen überein mit Folgerungen, die ich schon vor einiger Zeit aus Versuchen von v. HEVESY und W. SEITH an PbJ_2 zog[1]).

---

[1]) W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 210. 1929. G. v. HEVESY und W. SEITH, Z. Physik **56**, 790. 1929.

Hannover, Institut f. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.

Ferromagnetisches Fe_2O_3 als Modell zur Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus.

Von

H. Sachse.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 5. 30.)

Reguläres Fe_2O_3 stellt ein Ferromagnetikum dar, das vor anderen ferromagnetischen Stoffen die Bedingungen des Heisenbergschen Modells bisher am besten erfüllt. Es wird gezeigt, dass eine Beziehung zwischen Nachbarnzahl und Auftreten von Ferromagnetismus besteht, die den Forderungen der Heisenbergschen Rechnung entspricht.

In einer vorangegangenen Arbeit[1]) habe ich mitgeteilt, wie ich bei der Untersuchung der Gitterstruktur von Eisenoxyden auf die magnetische Form des Fe_2O_3 stiess und auf die Tatsache aufmerksam wurde, dass diese Form der sonst nur als trigonalen bekannten Verbindung regulär ist. Gleichzeitig fand dieses Ergebnis durch Baudisch und Welo[2]) Bestätigung, die ebenfalls den regulären Charakter des magnetischen Fe_2O_3 nachwiesen. Der bereits von Hilpert 1909 beobachtete irreversible Verlust der Magnetisierbarkeit bei 500° bis 600° C ist nach Baudisch und Welo und nach meinen Versuchen mit dem Übergang des regulären Gitters in das trigonale verbunden. Die Tatsache, dass dieser irreversiblen Umwandlung ein praktisch reversibler Abfall der Magnetisierbarkeit bei Temperaturen bis zu 500° C vorausgeht, hatte in allen Arbeiten über diesen Gegenstand die Vorstellung gezeitigt, dass bei etwa 500° C ein Umwandlungspunkt existierte, oberhalb dessen erst die irreversible Umwandlung einträte[3]). Es läge demnach für die reversible Umwandlung ein Fall von Enantiotropie vor und das Überschreiten der Umwandlungstemperatur wäre mit Energieabsorption verbunden. Meine Versuche im Jahre 1925 zeigten das Gegenteil: Im Temperaturbereich von 400° bis 700° C trat eine Wärmeentwicklung auf, die damals nur abgeschätzt werden konnte. Genauere Versuche sind im Gange.

---

[1]) H. Sachse und R. Haase, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 401. 1930. [2]) Baudisch und Welo, Phil. Mag. **50**, 399. 1925. [3]) Sosman und Posnjak, Pr. Nat. Acad. Washington **15**, 329. 1925.

Diese Beobachtung eines exothermen Umwandlungsverlaufs bestärkte mich darin, im Gegensatz zu den erwähnten Anschauungen das reguläre Fe_2O_3 als eine bei allen Temperaturen instabile Gitterform zu betrachten, die auch bei Zimmertemperatur bereits langsam in die stabile Form des trigonalen, paramagnetischen Fe_2O_3 übergeht.

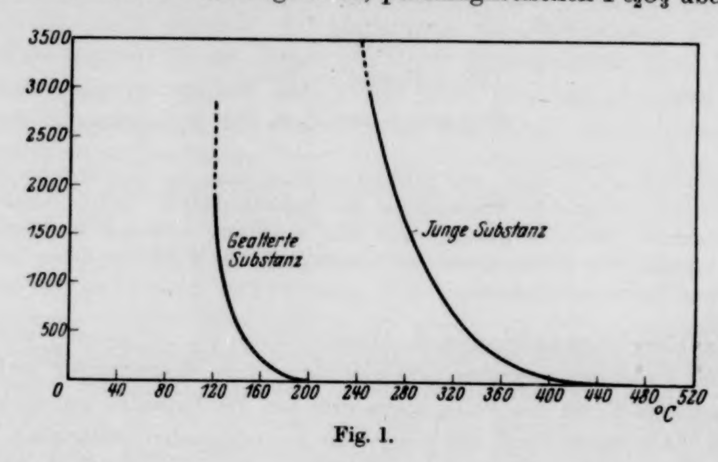


Fig. 1.

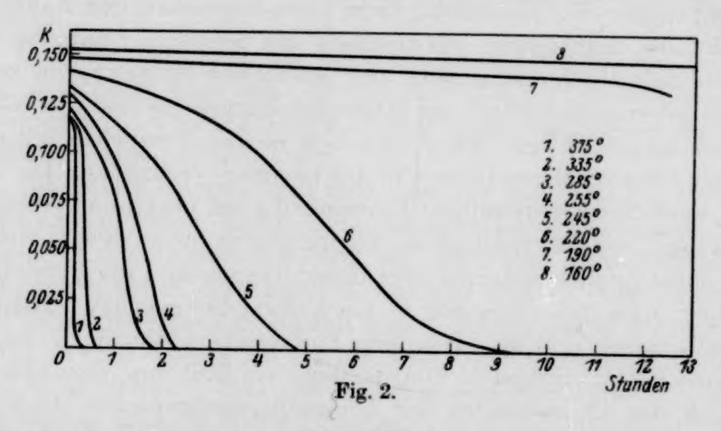


Fig. 2.

Diese Annahme hat sich inzwischen bestätigt, wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt werden konnte. Das Fe_2O_3 hat seit dem Jahre 1925 60% seiner Magnetisierbarkeit eingebüsst. Gleichzeitig hat sich aber auch der Charakter der Umwandlung wesentlich geändert. Die für die Umwandlung notwendigen Halbwertszeiten sind bei der gealterten Substanz auf $^1/_{600}$ gesunken, so dass das früher bei 550° C beobachtete Gebiet der raschen Umwandlung jetzt bei etwa 250° C

liegt. Auffällig ist ferner das Auftreten eines ausgesprochen autokatalytischen Verlaufs der Umwandlung. Fig. 1 zeigt den Abfall der Umwandlungszeiten mit der Temperatur bei gealterter und junger Substanz, Fig. 2 die charakteristischen Umwandlungsisothermen.

Die Beziehung zwischen Magnetisierbarkeit und Gittertypus ist erhalten geblieben. Ein bei 220° oder sogar 170° C magnetisch umgewandeltes Oxyd ist auch trigonal. Das Auftreten des Ferromagnetismus im Fe_2O_3 scheint daher im wesentlichen durch den Bautypus des Gitters und die damit gegebene Anzahl der Gitternachbarn bedingt zu sein.

Ferromagnetismus und Gitterbau.

Die Schwierigkeiten, die sich einer Erklärung der den Ferromagnetismus erzeugenden atomaren Felder entgegenstellten, sind neuerdings durch die Berücksichtigung der Austauschphänomene zwischen den Elektronen beseitigt worden. HEISENBERG[1]) hat gezeigt, dass man das WEISSsche Feld, das bisher die ferromagnetischen Erscheinungen nur formal darzustellen vermochte, durch die COULOMBschen Wechselwirkungen unter Berücksichtigung des PAULI-Prinzips ersetzen kann. Das Modell für diesen Ansatz sieht folgendermassen aus: Im Gegensatz zu den Vorstellungen von PAULI[2]) und SOMMERFELD[3]), die alle Elektronen als frei annehmen und ihre Wechselwirkungen mit den in den Gitterpunkten angeordneten Atomen berücksichtigen, wird angenommen, dass jedes Elektron zu seinem Atom gehört. Diese Voraussetzung dürfte beim Fe_2O_3 erfüllt sein, da seine elektrische Leitfähigkeit 10^{10}mal kleiner ist als die der Metalle.

Wesentlich für die Durchführung der Rechnung ist die räumliche Abgrenzung der Wechselwirkungszone. Der von HEITLER und LONDON[4]) gefundene exponentielle Abfall der Wechselwirkungsenergie gestattet die Annahme, in erster Näherung die Nachbarn ersten Grades als Störungsglieder einsetzen zu dürfen. Bei Gittern mit grossen Unterschieden der sie aufbauenden linearen Identitätsperioden ist die Bezeichnung der unmittelbaren Gitternachbarn eine einfache geometrische Aufgabe. Für die verschiedenen kubischen Gitter von der gleichen Länge a des Elementarwürfels ändert sich die Zahl der gleichwertigen Nachbarn mit dem Abstand in folgender Weise:

---

[1]) HEISENBERG, Z. Physik **49**, 619. 1928. [2]) PAULI, Z. Physik **41**, 81. 1927. [3]) SOMMERFELD, Z. Physik **47**, 1. 1928. [4]) HEITLER und LONDON, Z. Physik **44**, 455. 1927. **46**, 47. 1927.

Tabelle 1.

	0·71 a	0·86 a	a	1·4 a
Einfach kubisches Gitter	—	—	6	12
Raumzentriertes kubisches Gitter	—	8	6	—
Flächenzentriertes kubisches Gitter	12	—	6	12

Eine scharfe Festlegung der Nachbarnzahl wird in vielen Fällen nur möglich sein, wenn ausser dem Gittertypus auch die Abklingungsfunktion der Wechselwirkungen bekannt ist.

Die Diskussion der von Heisenberg für den allgemeinen Fall von z Nachbarn entwickelten Endformeln führt zu dem Ergebnis, dass die Zunahme der Nachbarnzahl dem Auftreten von Ferromagnetismus günstig ist. In einer besonderen Betrachtung wird eine untere Grenze der dafür unbedingt notwendigen Nachbarnzahl definiert. Sie geht hervor aus der Bedingungsgleichung für das Auftreten von Ferromagnetismus:

$$z \geqq 8.$$

Der Fall von 7 Nachbarn wird dabei noch nicht prinzipiell ausgeschlossen, sondern nur als unwahrscheinlich zurückgestellt.

Die Nachbarnzahl 8 ist für die bekannten Ferromagnetika Fe, Co, Ni erreicht. Um die Verhältnisse beim Fe_2O_3 beurteilen zu können, ist die Betrachtung des Spinells (Fe_3O_4) erforderlich, aus dem es in einer feinbaulichen Pseudomorphose durch Einbau von Sauerstoff entstanden ist. Fig. 3 zeigt das Gitter des Fe_3O_4 [nach Wyckoff[1])]. Die Fe^{II}-Atome sitzen in den Ecken und den Flächenmitten des Elementarwürfels, die Fe^{III}-Atome bilden kleine Tetraeder, deren Raumzentren als Ecken eines grossen, in den Elementarwürfel eingebauten Tetraeders gedacht werden müssen. Jedes Fe^{III}-Atom ist von sechs Sauerstoffatomen in einer pseudooktaedrischen Anordnung umgeben. Obwohl die Möglichkeit besteht, dass nicht alle Nachbarn in gleicher Weise an der Wechselwirkung teilhaben, ist doch die Zahl der als unmittelbar zu bezeichnenden Gitternachbarn gross genug, um die genannte Bedingung zu erfüllen.

Die Strukturuntersuchungen zeigten nun, dass das Gitter des magnetischen Fe_2O_3 prinzipiell das gleiche ist wie das Spinellgitter. Es besteht nun die Schwierigkeit, die hinzugekommenen Sauerstoffatome (vier pro Elementarzelle) unterzubringen. Die von Baudisch

1) Wyckoff, J. Franklin Inst. **195**, 531, 544. 1923.

und WELO vorgeschlagene Besetzung der Fe^{III}-Tetraedermitten stellt nur eine reine geometrische Lösung dar und konnte bisher nicht bewiesen werden. Ähnliche Schwierigkeiten sind auch an anderen Stoffen aufgetreten, bei denen der Einbau von Atomen in ein normales, gesättigtes Gitter röntgenographisch nicht nachweisbar war[1][2][3][4].

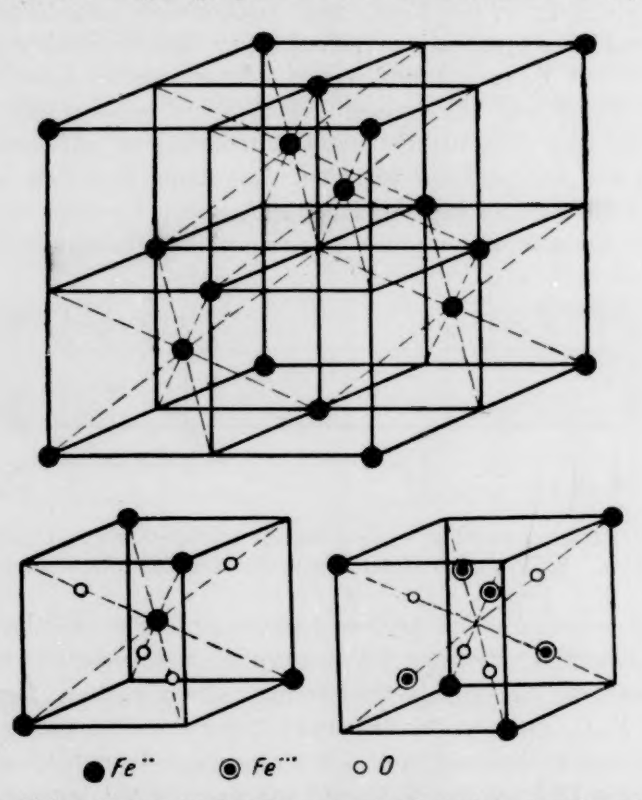


Fig. 3. Die kleinen Teilwürfel des Elementarwürfels sind in alternierender Reihe nach den drei Achsen aneinander gesetzt zu denken.

Die Entscheidung über die Lage der hinzugekommenen O-Atome könnte nur durch genaue Intensitätsmessungen getroffen werden. Da sich das aus dem Jahre 1925 stammende Filmmaterial hierfür

---

[1]) G. HÜTTIG und E. v. SCHROEDER (Uranoxyde), Z. anorg. Ch. **121**, 243. 1922. [2]) M. LE BLANC und H. SACHSE (Nickeloxyd), Z. Elektrochem. **32**, 204. 1926. [3]) A. SIMON und E. THALER (Antimonoxyd), Z. anorg. Ch. **165**, 31. 1927. [4]) M. LE BLANC und E. MÖBIUS (Kobaltoxyd), Z. physikal. Ch. (A), **142**, 151. 1929.

nicht mehr eignet, machen sich Neuaufnahmen nötig, die aber noch nicht hinreichend untersucht sind. Wenn die Vorstellung von BAUDISCH und WELO über die Anordnung der Sauerstoffatome zutreffend ist, dann wäre für die Ebene 100 eine Intensitätszunahme von 30% zu erwarten. LILLIAN H. TWENHOFEL[1]) hat sich auch bereits mit Intensitätsvergleichen der Fe_3O_4- und Fe_2O_3-Linien beschäftigt und ist auf Grund ihrer (qualitativen?) Prüfung zu dem Ergebnis gekommen, dass die von BAUDISCH und WELO vorgeschlagene Anordnung unwahrscheinlich ist. Sie vermag jedoch keine bessere Erklärung zu geben als die, dass die Sauerstoffatome sich so auf verschiedene Ebenen des Fe_3O_4-Gitters verteilen, dass keine derselben bevorzugt ist. Für die Aufstellung der Nachbarnfunktion ist daher einstweilen die alte Vorstellung von der Besetzung der Tetraedermitten bei-

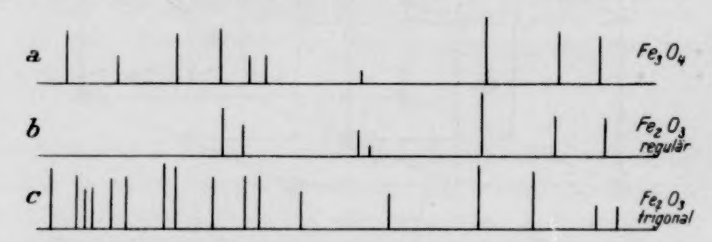


Fig. 4. Relative Intensitäten, bezogen auf die stärkste Linie (= 1) jeder Einzelaufnahme. Bei b) sind die Interferenzpunkte von der 7. Linie ab unscharf.

behalten worden. Eine andere Anordnung dürfte mindestens den qualitativen Charakter der Nachbarnfunktion unverändert lassen.

Durch die irreversible Umwandlung des regulären, ferromagnetischen Fe_2O_3 entsteht das trigonale Gitter des Hämatits mit sechs unmittelbaren Gitternachbarn. Der Unterschied der röntgenographisch bestimmten Dichten von Fe_3O_4 und trigonalem Fe_2O_3 beträgt nur 1%, die Massenzunahme bei der Oxydation eines Mols Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 3·46%. Die bei der Umwandlung auftretende Volumenänderung der Elementarzelle kann daher nur klein sein. Diese Tatsache gestattet Rückschlüsse auf die Grösse der linearen Translationen bei der Umwandlung. Da die Elementarzelle des regulären Fe_2O_3 ebenso gross ist wie die des Fe_3O_4, müsste bei der Bildung des regulären Fe_2O_3 aus Fe_3O_4 eine Dichtezunahme von 3·46% beobachtbar sein. Die bisher angestellten Dichtebestimmungen haben diese Erwartung noch

[1]) LILLIAN H. TWENHOFEL, Econom. Geol. **22**, 180. 1927.

nicht bestätigen können; die Werte liegen durchweg zu niedrig. Diese Tatsache dürfte mit den experimentellen Schwierigkeiten verknüpft sein, die sich bekanntlich der einwandfreien Dichtebestimmung eines feinpulverigen Materials entgegenstellen. Es muss allerdings erwähnt werden, dass bereits die hierfür üblichen Hilfsmittel (Vakuumpyknometer und fraktionierte Entgasung) angewandt wurden. Die Versuche werden fortgesetzt.

In Fig. 4a und 4c sind die Grundtypen der beiden Formen, das reguläre Fe_3O_4 und das trigonale Fe_2O_3 in ihrem Röntgenogramm dargestellt. Fig. 4b zeigt das reguläre Fe_2O_3. In den folgenden Fig. 5

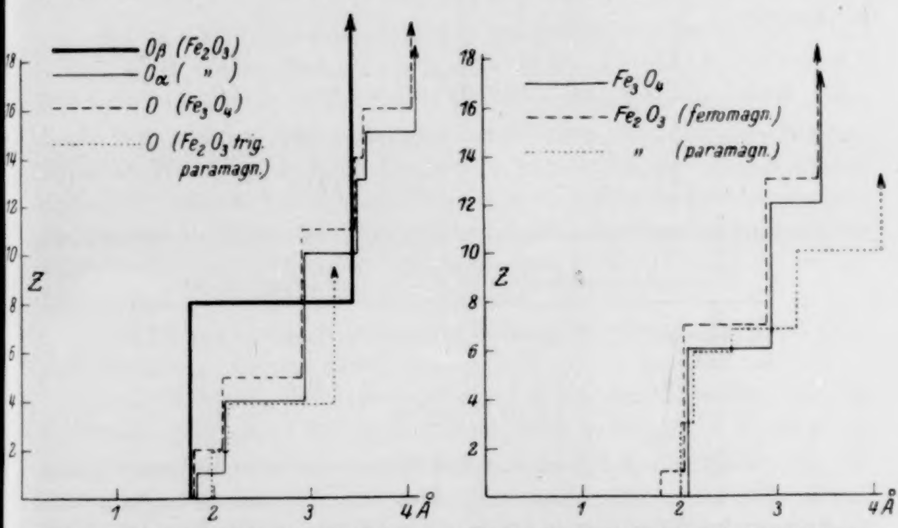


Fig. 5. Nachbarnfunktion des O-Atoms. Fig. 6. Nachbarnfunktion des Fe^{III}-Atoms.

und 6 sind die Nachbarnzahlen als Funktion des Abstandes von einem bestimmten Aufpunkt des Gitters angegeben.

Als Aufpunkte sind entweder das Sauerstoffatom oder das Fe^{III}-Atom gewählt. Im Fall des ferromagnetischen Fe_2O_3 sind zwei Sorten Sauerstoffatome als Aufpunkt denkbar: 1. die O-Atome des ursprünglichen Fe_3O_4-Gitters und 2. die zusätzlichen O-Atome.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Zahl der in bestimmten absoluten Abständen auftretenden Nachbarn. Für die Berechnung wurde die Kantenlänge des Elementarwürfels mit 8·40 Å, die des Elementarrhomboeders beim trigonalen Fe_2O_3 mit 5·42 Å ($\alpha = 55° 17'$) zugrunde gelegt. Bei etwa 5 Å ist die Betrachtung abgebrochen worden.

Tabelle 2.

1. Nachbarntabelle für Fe_3O_4.

Im Abstand . . .	1·82	2·10	2·96	3·49	3·64	4·08 . . . . . Å
hat Nachbarn						
a) 1 Fe^{II} . . .	4 O	—	—	12 Fe^{III} 12 O	4 Fe^{II}	12 O . . . . .
b) 1 Fe^{III}. . .	—	6 O	6 Fe^{III}	6 Fe^{II}	6 O	— . . . .
c) 1 O.	1 Fe^{II}	3 Fe^{III}	6 O	3 Fe^{II}	2 Fe^{III}	3 Fe^{II} . .

2. Nachbarntabelle für Fe_2O_3 (ferromagnetisch)

Im Abstand . .	1·82	2·10	2·96	3·49	3·64	4·08	4·20 . . . . . Å
hat Nachbarn							
a) 1 Fe^{II} . . .	4 O	—	—	12 Fe^{III} 12 O	4 O 4 Fe^{II}	12 O	6 O . . . . .
b) 1 Fe^{III}. . .	1 O	6 O	6 Fe^{III}	6 Fe^{II}	6 O	4 O	. . . .
c) 1 O α . . .	1 Fe^{II} 1 O	3 Fe^{III}	6 O	3 Fe^{II}	2 Fe^{III}	3 Fe^{II}	6 O . . . . .
β . . .	4 Fe^{III} 4 O	—	—	12 O	4 Fe^{II}	12 O 12 Fe^{III}	. . . .

$O\alpha$ = Sauerstoffatome des ursprünglichen Fe_3O_4 — O_β = Zusätzliche Sauerstoffatome.

3. Nachbarntabelle für Fe_2O_3 (paramagnetisch).

Im Abstand . . .	1·99	2·06	2·62	3·21 . . . Å
hat Nachbarn				
a) 1 Fe^{III} . .	3 O	3 O	1 Fe^{III}	3 Fe^{III}.
b) 1 O.	2 Fe^{III}	2 Fe^{III}	—	2 O. . . .

Ein Vergleich der Nachbarnfunktionen der verschiedenen Eisenoxyde führt zu dem Ergebnis, dass die Voraussetzung für das Auftreten des Ferromagnetismus beim Fe_2O_3 qualitativ erfüllt ist. Über die magnetischen Eigenschaften des Fe_2O_3 soll an anderer Stelle berichtet werden.

Schlussbemerkung.

Das Modell, das Heisenberg für die Betrachtung der den Ferromagnetismus erzeugenden Wechselwirkungen benutzt und das im regulären Fe_2O_3 realisiert erscheint, zeichnet sich dadurch aus, dass die Elektronen als gebunden angenommen werden. Darin besteht ein wesentlicher Unterschied zu den Vorstellungen von J. Dorfman und R. Jaanus [1] [2] [3], die den Ferromagnetismus mit dem Auftreten freier

[1]) J. Dorfman und R. Jaanus, Naturw. 16, 1026. 1928. [2]) J. Dorfman und R. Jaanus, Z. Physik 54, 277. 1929. [3]) J. Dorfman und J. Kikoin, Z. Physik 54, 289. 1929.

Elektronen in Beziehung setzen. Die Entscheidung darüber, ob das Spinmoment gebundener oder freier (Leitungs-)Elektronen im Ferromagnetismus auftritt, suchen sie in dem thermoelektrischen Verhalten der ferromagnetischen Stoffe. Es handelt sich dabei um die Feststellung, ob die bekannte Änderung der spezifischen Wärme beim Curie-Punkt den Atomen (Ionen) oder den freien Elektronen zuzuschreiben ist. Nach W. Thomson ergibt sich für die Differenz der spezifischen Wärmen der Leitungselektronen eines Metallpaares:

$$c_A - c_B = e\,T \frac{d^2 E}{d T^2} \quad (E = \text{Thermokraft}).$$

Bei der Kombination eines ferromagnetischen Metalls (Ni) mit einem nicht ferromagnetischen fanden Dorfman und Jaanus in der Tat, dass beim Curie-Punkt der erwartete Sprung im thermoelektrischen Verhalten auftrat und schlossen daher, dass der Sprung der spezifischen Wärme den freien Elektronen zuzuschreiben ist. Sie setzten daher die Zahl der Leitungselektronen der Zahl der Elementarmagnete gleich. Dabei bleibt die Schwierigkeit bestehen, dass bei Vorhandensein von Leitungselektronen nur in wenigen Fällen (Fe, Co, Ni, einige Legierungen) Ferromagnetismus auftritt.

Die Dorfmansche Anschauung allein reicht jedoch zur Erklärung des Ferromagnetismus nicht aus.

Das Auftreten von Ferromagnetismus ist nicht unbedingt an das Vorhandensein von Leitfähigkeitselektronen geknüpft, wie das Fe_2O_3 mit seiner 10^{10} mal kleineren Leitfähigkeit zeigt. Zur Erklärung der Tatsache, dass nur wenige Stoffe Ferromagnetismus aufweisen, sind weitere Überlegungen erforderlich, unter denen die Heisenbergsche Theorie der Austauschphänomene eine wesentliche Rolle spielt. In der vorliegenden Arbeit sollte gezeigt werden, dass die Heisenbergschen Voraussetzungen in der Natur tatsächlich erfüllbar sind und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen zutreffen.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.